

Title	亜硝酸ソーダの紫外吸収帯におけるフォノンサイドバンドの研究(Dissertation_全文)
Author(s)	鎌田, 雅夫
Citation	Kyoto University (京都大学)
Issue Date	1976-07-23
URL	http://dx.doi.org/10.14989/doctor.k1764
Right	
Type	Thesis or Dissertation
Textversion	author

学位申請論文



鎌田 雅夫

DEPARTMENT OF PHYSICS

KYOTO UNIVERSITY

主論文

学位申請論文

亜硝酸ソーダの紫外吸収帯におけるフォノンサイドバンドの研究

鎌田 雅夫

	ページ
<目次>	2
□ 概要	3
§1 序論	5
(1) NaNO_2 の結晶構造と NO_2^- イオン基の電子構造	6
(2) いままでの NaNO_2 結晶の光スペクトルの研究	8
§2 本研究の背景と目的	12
(1) 本研究の背景—紫外吸収帯の微細構造と積分強度の温度依存性—	12
(2) 本研究の目的	17
§3 実験方法	19
(1) 試料の準備	19
(2) 光吸収スペクトルの測定	20
§4 実験結果	22
(1) ゼロフォノン線の高エネルギーサイドバンド	22
(2) ゼロフォノン線の低エネルギーサイドバンド	23
(3) 低エネルギーサイドバンドの温度変化	26
§5 議論	29
(1) 高エネルギーフォノンサイドバンド	29
(2) 高エネルギーフォノンサイドバンドの形状と積分強度の温度依存性との関係	31
(3) 低エネルギーフォノンサイドバンド	37
(4) 低エネルギーフォノンサイドバンドと高エネルギーフォノンサイドバンドの関係	40
(5) 励起子-フォノン複合体	45
§6 結論	52
□ 謝辞	54
□ 参考文献	55
□ 表(I~III)	58
□ 図の説明	61
□ 図(1~18)	64~81

□概要

NaNO_2 結晶の紫外吸収帯は、 NO_2^- イオン基の内部遷移 $'A_1 \rightarrow 'B_1$ に起因するものであり、低温では数多くの微細構造を示す。この微細構造は、 NO_2^- イオン基の内部振動数毎に繰返す vibronic line とそれに附随して現われるフォノンサイドバンドによるものである。本研究では、これらのフォノンサイドバンドの形状を偏光を用いて詳しく測定し、得られたサイドバンドのスペクトルの主なピークを励起子とフォノンの同時生成過程に対する群論的考察に基づいて同定した。また、 $E//b$ と $E//c$ 吸収帯については、その積分強度の温度依存性とフォノンサイドバンドの形状との間の関係を平均フォノン波数の考えによって考察した。その結果、 $E//c$ 吸収帯については、フォノンサイドバンドの形状から計算した平均フォノン波数 $\bar{\nu}_c$ の値は温度依存性から求めた波数因子 ν_c の値とよく一致しており、これらを統一的に理解できることがわかった。一方、 $E//b$ 吸収帯については、波数因子 ν_b の値が約 220 cm^{-1} であるのに対し、平均フォノン波数 $\bar{\nu}_b$ の値は約 165 cm^{-1} と計算され、両者の間に不一致がみとめられた。

また、本研究において、 20 K 以上の温度ではゼロフォノン吸収線の低エネルギー側に新しくサイドバンドが現われ、その強度が温度の上昇と共に増大してゆくことを見出した。このサイドバンドの吸収強度の温度変化を詳しく測定して、それ

がフォノン消滅過程を伴う光学遷移に起因する、いわゆる“hot band”であることを確かめた。また、これらの hot band の形状とゼロフォノン線の高エネルギー側のフォノンサイドバンドの形状との関係を考察した。その結果、E//a と E//c hot band の場合には、高エネルギーフォノンサイドバンドの形状とフォノン数 n (LT) とから導びいた計算曲線によって、実測の hot band のスペクトルをよく再現できることがわかった。一方、E//b hot band の場合には、高エネルギーフォノンサイドバンドの 161 cm^{-1} ピークが現われずに、逆に約 240 cm^{-1} のピークが増大するなど、高エネルギーフォノンサイドバンドの形状との間に明らかな食い違いが認められた。この食い違いは、波数因子 λ_0 の値と平均フォノン波数 $\bar{\nu}_0$ の値との不一致と同じ原因によるものであり、Rashba 等によって提唱された励起子とフォノンの結合した複合体 (exciton-phonon bound state) によるものと考えると矛盾なく理解できることがわかった。

§1 序論

分子性イオン基を構成イオンとして持つイオン結晶は、単原子イオンから構成されているアルカリハライドなどの典型的なイオン結晶とは違って、相転移を起したり、比熱や誘電率などに異常を示したりすることが多い。これらの特性は分子性イオン基の結晶内での配向や回転及び振動の自由度と関係していると考えられ、従来より強誘電体の分野で多くの研究が進められてきた。^[1] これら分子性イオン結晶は、複屈折などの光学的異方性を示したり、その光スペクトルに数多くの微細構造を持つものが多く、その光学的性質についてもきわめて興味深い物質である。本研究では、分子性イオン結晶の中でも比較的結晶構造の簡単な亜硝酸ナトリウム (NaNO_2) の光吸収スペクトルを測定し、その紫外吸収帯に現われる微細構造、特にフォニサイドバンドの解明を行なう。

NaNO_2 結晶は、1958年 沢田等^[2] によって強誘電性が発見されて以後、規則-不規則型相転移を示す典型的な強誘電体として注目され、数多くの研究が行なわれてきた。^[3,4] しかしながら、それらはX線回折や誘電分散及びラマン散乱などによるものが多く、 NaNO_2 の電子構造についての研究は比較的わずかである。本章においては、(I) で NaNO_2 の結晶構造と

NO_2^- イオン基の電子構造について述べた後、(2) でいままでの光スペクトルの研究の概要を紹介する。

(1) NaNO_2 の結晶構造と NO_2^- イオン基の電子構造

NaNO_2 は、簡単な分子性イオン基 NO_2^- を陰イオン、 Na^+ を陽イオンとするイオン結晶である。図 1 に その強誘電相での結晶構造^[5]を示した。この結晶は、体心斜方晶型 (C_{2v}^{20}) に属する二軸性結晶であり、各格子定数は室温では、 $a=3.56\text{\AA}$, $b=5.563\text{\AA}$, $c=5.384\text{\AA}$ である。 NO_2^- イオン基は、 115° の頂角をもつ二等辺三角形をなし、その分子面は bc 面と平行である。 NO_2^- イオン基は永久双極子を持ち、その方向は b 軸と平行である。従って、2個の酸素を結ぶ方向が c 軸と平行である。 Na^+ イオンは、2個の NO_2^- イオン基の中点からわずかに b 軸方向に変位したところに位置している。これら NO_2^- イオン基の永久双極子と Na^+ イオンの変位は、 163°C 以下の温度領域では 図の様に規則的に整列して（たとえば $+b$ 軸方向に整列して）強誘電相を形成しているが、 164°C 以上の温度では互いに反対の2つの等価な方向 ($+b$ 軸方向と $-b$ 軸方向) に均等に分布して、結晶全体としては分極のない常誘電相を形成することが知られている。また、これら両相の間の狭い温度領域には、分極が周期的に並んだ反強誘電相も見出されて

いる。^[4]

NaNO_2 結晶は primitive unit cell 内に一組の構成単位 (NaNO_2) しか含まないので、 $3 \times 4_{\text{原子}} = 12$ の振動の自由度をもっている。このうち3個は NO_2^- イオン基の内部振動 (symmetric stretching vibration ν_1 と symmetric bending vibration ν_2 及び asymmetric stretching vibration ν_3) に対応し、3個は NO_2^- イオン基の回転振動 (a , b 及び c 軸回りの回転振動 R^a , R^b 及び R^c) に対応している。残り6個が Na^+ イオンと NO_2^- イオン基の並進運動による格子振動に対応しており、それらは音響分枝3個と光学分枝3個とに分かれている。これらの振動モードについては、赤外吸収^[6] や ラマン散乱^[7] によって詳しく調べられている。

分子軌道法 (LCAO-MO) による孤立した NO_2^- イオン基の電子構造の理論計算^[8,9] によると、 NO_2^- イオン基の基底状態は N 原子の nonbonding orbital (a_1^*) まで電子が占有した電子配位 ($--- a_2 \bar{a}_2 b_2 \bar{b}_2 a_1^* \bar{a}_1^*$) をしており、対称性は A_1 である。励起状態は、これらの占有 orbital にある電子が非占有 π^* orbital (b_1^*) へ移った配位をしている。たとえば B_1 状態は nonbonding orbital (a_1^*) から π^* orbital (b_1^*) へ1個の電子が移った配位であり、 B_2 状態は π orbital (a_2) から π^* orbital (b_1^*)

へ1個の電子が移った配位である。K.L. McEwen^[10]は各励起状態への遷移エネルギーや振動子強度の大きさについて配位間相互作用を考慮して詳しい計算を行なった。それによると、 1B_1 や 1B_2 などの励起状態が、それぞれ2.93eVと5.75eVに現われ、それらの振動子強度は0.003と0.39である。 NaNO_2 結晶の光スペクトルは、後で述べる様に、この NO_2 イオンの電子構造に関する計算結果と対応して理解されている。

NO_2 イオンは point group C_{2v} に属しており、 NaNO_2 の space group や site group も同じ C_{2v} に属している。従って NO_2 イオンの電子状態や振動モードが結晶場によって分裂することはない。また C_{2v} の既約表現はすべて一価であるので電子状態や振動モードはすべて非縮退状態として扱うことができる。この様に、 NaNO_2 は分子性イオンを構成イオンとする二軸性結晶であるにもかかわらず、結晶構造が比較的簡単であるので、その光スペクトルを調べるうえで複雑さが少ない。

(2) いままでの NaNO_2 結晶の光スペクトルの研究

NaNO_2 結晶が約3.5eVのエネルギー位置に吸収帯を持ち、低温でそれらに数多くの微細構造が現われることは、1934年 G. Rodloff^[11] によって見出された。しかし本格的な光スペクトルの研究が始められたのは、R.S. Mulliken^[8] や A.

D. Walsh^[9] によつて分子の電子状態の計算が行なわれる様になつてからである。1954年、W.G. Traub^[10] と W.H. Eberhardt^[11] は始めて偏光を用いて吸収スペクトルを測定し、3.5eVの吸収帯はa軸偏光に対して吸収が強く、NO₂イオン基の内部遷移 (¹A₁ → ¹B₁) によることを示した。また1968年以降、W.C. Allen と R.N. Dixon^[12] や R.M. Hochstrasser と A.P. Marchetti^[13] は、約2.5 eVに弱い吸収帯を見出し、ゼーマン効果の測定によつてそれが ¹A₁ → ³B₁ 遷移に起因する吸収帯であることを明らかにした。その後この3重項状態 ³B₁ については、W. Dietrich 等^[14] によつて光光を利用した ESR 測定が行なわれている。H. Yamashita と R. Kato^[15] は、Na/NO₂ の蒸着薄膜を用いて真空紫外領域での吸収スペクトルを測定し、6eV 近くに NO₂ イオン基の内部遷移 (¹A₁ → ¹B₂) による吸収帯が現われ、9.5eV 以上に NO₂ イオン基から Na⁺ への electron transfer による吸収帯が現われることを示した。以上概括した NaNO₂ 結晶の吸収スペクトルを模式的に表わしたのが図2である。本研究は、3.5eVの紫外吸収帯に現われるフィノンサイドバンドを対象とするものであるので、以下に紫外吸収帯についてのいままでの研究を紹介する。

J.W. Sidman^[17,18] は、紫外吸収スペクトルと共に始めてその発光スペクトルを

測定して、吸収帯及び発光帯が NO_2 イオン基の内部振動数毎に繰返し現われる鋭い vibronic line から構成されていることを明らかにした。A. F. Yatsenko と Yu. A. Kulyapin^[19~21] は、各結晶主軸方向に沿った偏光を用いて吸収及び発光スペクトルを測定し、鋭い vibronic line と弱いバンドなゼロフォノン線を起点として繰返し現われることを示した。これらの研究はいずれも写真測光によるものであるため、定量化に乏しく微弱な構造は不明確のままになっていたが、これらの研究によって NaNO_2 結晶の光スペクトルに現われる微細構造の理解が容易になった。一方、S. Makishima 等^[22] は、始めて光電測光によって光スペクトルの測定を行ない、吸収強度や発光効率の定量的な検討を行なったが、分解能や偏光度の不十分さの為に微細構造の解明には到らなかった。

筆者等は 1974 ~ 75 年にかけて、各主軸偏光の吸収スペクトルを偏光性と分解能に充分注意を払いながら測定し、紫外吸収スペクトルに現われる微細構造を解析すると共に、吸収帯の積分強度の温度変化を測定し、遷移の機構の考察を行なった。これは、参考論文(2)^[23] に報告した。また、この研究に引き続き、ゼロフォノン線の低エネルギー側に新しいサイドバンドが現われ、温度上昇に伴ってその強度が増大することを見出した。主論文では、この低エネルギーサイドバンド

の同定を行なうと共に、高エネルギーサイドバンドとの比較検討を行ない、励起子とフォノンの複合体の存在を明らかにした。また、これらの研究の後に引き続き、発光スペクトルのフォノンサイドバンドの研究を行ない、吸収スペクトルの研究から得られた結論を補強する成果を得た。その内容の一部分は参考論文(3)^[24]に報告した。

本論文は、これら NaNO_2 の紫外スペクトルに関する一連の研究のうち、吸収スペクトルのフォノンサイドバンドに関する部分をまとめたものである。

§2 本研究の背景と目的

本研究の主題であるフォノンサイドバンドについて述べる前に、まずその背景となる紫外吸収帯の微細構造と吸収帯の積分強度の温度依存性について、簡単に述べておく。^[23]

(1) 本研究の背景 — 紫外吸収帯の微細構造と積分強度の温度依存性 —

図3^[23] は、LHe.Tでの各主軸偏光の紫外吸収スペクトル ($E//a$, $E//b$ 及び $E//c$ スペクトル)である。 $E//a$ スペクトルに現われる吸収帯は、 $E//b$ や $E//c$ スペクトルに現われる吸収帯よりも約30倍吸収強度が大きく、その振動子強度はSmakulaの式^[25]を仮定すると、可視部の屈折率^[25]から外挿した値 $n_a = 1.4$ を用いて約0.0009と見積ることができる。また、 $E//a$ スペクトルには数多くの鋭い吸収線が現われているが、それらのうちで一番低エネルギーにある吸収線がいわゆるゼロフォノン線であり、そのエネルギー位置 ($\nu_{0,0}$) は 25981.4 cm^{-1} (3.22 eV) である。

図1に示した様に、 NaNO_2 結晶では NO_2^- イオン基が bc 面と平行に規則正しく整列している。そこで、 NaNO_2 結晶の紫外吸収帯を NO_2^- イオン基の電子状態と対応づけて考えてみる。孤立した NO_2^- イオン基の電子構造に関するK.L. McEwenの計算結果^[10]によると、2.93 eV に nonbonding orbital から π^* orbital

Λ の遷移 (${}^1A_1 \rightarrow {}^1B_1$) に起因する吸収帯が存在する。この遷移は、 NO_2^- イオン基の分子面と垂直方向に遷移能率をもつ許容遷移であって、その振動子強度は 0.003 である。このように、 NaNO_2 結晶の紫外吸収帯のエネルギー位置と振動子強度の大きさ及び吸収強度の異方性などが、孤立した NO_2^- イオン基の内部遷移 (${}^1A_1 \rightarrow {}^1B_1$) についての計算結果とはほぼ一致している。従って、 NaNO_2 結晶の紫外吸収帯は NO_2^- イオン基の内部遷移の性質を比較的よく保持していると考えられる。

E//a スペクトルには、鋭い吸収線が $\nu_{0,0}$ と $\nu_{0,0} + 1020 \text{ cm}^{-1}$ とを起点として約 630 cm^{-1} のエネルギー間隔で繰返し現われているが、これらの吸収線は、 NO_2^- イオン基のもつ全対称内部振動による vibronic line である。また、これらの vibronic line の高エネルギー側に附随して現われる幾つかの弱いピークやバンドは、回転振動や格子振動（以下では併わせてフォノンと呼ぶ）によるフォノンサイドバンドと考えられる。一方、E//b と E//c スペクトルには、強い vibronic line はみられず、一群の弱いピークやバンドが E//a スペクトルと同様に約 630 cm^{-1} のエネルギー間隔で繰返し現われている。 NO_2^- イオン基の内部遷移 ${}^1A_1 \rightarrow {}^1B_1$ は、 NO_2^- イオン基の内部振動との結合だけでは b 軸と c 軸方向の偏光に対

して光学遷移を生ずることはないので、フォノンとの結合によって始めて遷移が誘起されて、 $E//b$ と $E//c$ 吸収帯が現われると考えられる。従って、 $E//b$ と $E//c$ スペクトルに現われる弱いピークやバンドは、遷移を誘起するのに作用しているフォノンモードがサイドバンドとして現われたものとみなすことができる。

以上の様に、 NaNO_2 結晶の紫外吸収スペクトルは、 NO_2 イオン基の内部振動による vibronic line と それらに附随したフォノンサイドバンドとから構成されている。これらの vibronic line は、いまだ^[26,27] アルカリハライド中の NO_2 不純物中心の紫外吸収スペクトルに現われる鋭い吸収線を解析するのに用いられてきた表式を適用して次の様にそのエネルギー位置を書き表わすことができる。

$$\nu_{n_1, n_2} = \nu_{0,0} + n_1 \nu'_1 + n_2 \nu'_2 \quad (1)$$

ここで $\nu_{0,0}$ はゼロフォノン線のエネルギーであり、 ν'_1 と ν'_2 はそれぞれの繰返し間隔のエネルギーである。 n_1 と n_2 は 0 または正の整数で、各 vibronic line は n_1 と n_2 の組によって指定される。測定した各パラメーターの数値は次の通りである。

$$\begin{aligned} \nu_{0,0} &= 25981.4 \pm 1 \text{ cm}^{-1}, \\ \nu'_1 &= 1020 \pm 5 \text{ cm}^{-1}, & n_1 &= 0, 1 \text{ or } 2 \\ \nu'_2 &= 630 \pm 4 \text{ cm}^{-1}, & n_2 &= 0, 1, 2, \dots, 6 \text{ or } 7. \end{aligned}$$

ν_1' と ν_2' の値は、 NO_2^- イオン基の励起状態 1B_1 における全対称内部振動 (stretching vibration と bending vibration) の波数である。これらの振動の基底状態における波数は、それぞれ約 1323 cm^{-1} と約 826 cm^{-1} である^[6, 7, 24] ので、電子励起に伴ってこれらの波数が約 23% 減少したことになる。尚表式(1)で表わされない吸収線も数本現われる。それらは、 $\nu_{0,0} + 1430\text{ cm}^{-1}$ を起点として約 630 cm^{-1} のエネルギー間隔で繰返しているが、その起源についてはよくわからない。

E11a 吸収帯は吸収強度が強いので、石英板内で融解して生成した厚さ $10 \sim 20\mu$ の試料を用いて測定しているが、このように薄い試料を用いているにもかかわらず、 $\nu_{0,0} + 2\nu_2'$ line や $\nu_{0,0} + 3\nu_2'$ line などの鋭い吸収線には頭打ちの徴候がみられ定量性を欠いている。そこで、これらの吸収線については附随するフォノンサイドバンドの強度を参照しながら vibronic line の強度分布を調べた。その結果、 ν_2' の繰返しに対しては coupling strength S' が約 3 の Poisson 分布であり、 ν_1' の繰返しに対しては S' が 1 以下とみなすことができる。H. Sumi^[28, 29] は、励起子とフォノンの coupling strength (S) と励起子のバンド巾 ($2B$) との関連において吸収スペクトルの形状を考察し分子性結晶

やアルカリハライドなど多くの物質のスペクトルの形状を論じた。その結果によると、 NaNO_2 の紫外吸収帯は、分子性結晶でよくみられる “*weak coupling and narrow band case* ($S \sim 1, B \ll 1$)” に分類される。このことは、紫外吸収帯が NO_2^- イオン基の内部遷移の性質をよく保持していることと一致した結果であり、励起子はバンド中の狭い Frenkel 型とみなすことができる。尚、励起状態で NO_2^- イオン基の内部振動の波数が減少するのは、励起子と内部振動との *quadratic interaction* によるものと考えられる。

図4^[23] は、各主軸偏光の吸収帯の積分強度の温度変化を示している。

$E//a$ 吸収帯の積分強度が温度の上昇に伴ってゆずかに減少するのに対し、 $E//b$ と $E//c$ 吸収帯の積分強度は、 $\coth \frac{h\nu}{2kT}$ 則^[30] に従って増大している。このことは、 $E//b$ と $E//c$ 吸収が振動許容型遷移によるものであることを示しており、スペクトルがフォノンサイドバンドのみから構成されていることと一致した結果である。尚、 $E//b$ 吸収帯の積分強度の温度依存性から求めた波数因子 ν_b の値は約 220 cm^{-1} であり、 $E//c$ 吸収帯に対する波数因子 ν_c の値は約 130 cm^{-1} である。

(2) 本研究の目的

いまで述べてきた様に、 NaNO_2 結晶の紫外吸収帯は、 NO_2^- イオン基の内部遷移 ($'A_1 \rightarrow 'B_1$) の性質を比較的よく保持しており、 $E//a$ 偏光では許容遷移であり、 $E//b$ と $E//c$ 偏光では振動許容型遷移であるとみなすことができる。

本研究では、ゼロフォノン線に附随して現われるフォノンサイドバンドの形状を詳しく測定して、

- ① ゼロフォノン線の高エネルギー側に現われるフォノンサイドバンドを、励起子とフォノンの同時生成過程に基づいて同定し、 $E//a$, $E//b$ 及び $E//c$ 吸収帯の微細構造と遷移機構について解明を試みる。
- ② $E//b$ と $E//c$ 吸収帯については、振動許容型遷移に対する考察に基づいて、吸収帯の積分強度の温度依存性とフォノンサイドバンドの形状との関係を調べる。

また、本研究において、20K 以上の吸収スペクトルには、ゼロフォノン線の低エネルギー側に新たにサイドバンドが現われることを見出したので、

- ③ ゼロフォノン線の低エネルギー側に現われる、これらのサイドバンドの起源を確かめる。
- ④ ゼロフォノン線の低エネルギー側と高エネルギー側とに現われるサイドバンド

の形状を比較検討し、励起子とフォノンとの間の相互作用について調べる。

これらの目的のために、 $0.1 \sim 7 \text{ mm}$ の厚さの種々の試料を用いて、各主軸偏光の吸収スペクトルを高分解能で測定した。また、ゼロフォノン線の低エネルギー側に現われるサイドバンドについては、 100 K 以下の温度範囲で、その吸収強度の温度変化を測定した。これらの実験方法については、次章で詳しく述べることにする。

§3 実験方法

(1) 試料の準備

実験に用いた単結晶は、市販の特級試薬を真空中で約 150°C で加熱して充分脱水を行なった後、乾燥した窒素雰囲気中で融解し、カロポラス法にて製作した。 NaNO_2 結晶は、モーリー点が約 163°C 、ネール点が約 164°C にあり、また 100°C と 200°C 近くで熱膨張係数に異常が起こるので、融点近くで結晶化した後ゆくりと室温まで冷やした。また、名大工-人工結晶研-の高木豊先生から、空气中でカロポラス法によって作られた結晶をいただいた。この結晶は、光スペクトルに対する不純物や歪の影響などを確かめるために用いた。

NaNO_2 結晶は、 (101) と $(\bar{1}01)$ 面で劈開し、2つの劈開面のなす角は約 67° である。これらの劈開面を基準にして、測定に用いる試料平板を結晶切断器を用いて、水で湿した糸で切り出し、その後その表面を水とアルコールの混合液でエッチして平らにした。このようにして、約 $6 \times 8 \text{ mm}^2$ の大きさの各結晶主軸(a , b 及び c 軸)に垂直な平板状の試料(a -, b - & c -plate)を準備した。尚、測定の際には、吸収係数の大きさに応じて、 $21 \sim 7 \text{ mm}$ の範囲で適当

な厚さの試料を用いた。

通常、融液から作った NaNO_2 結晶は、多分域状態であることが知られている。そこで、単分域状態の試料を得る為に、結晶をキューリー点（約 163°C ）以上の温度に加熱し、その温度から、 b 軸方向に沿って約 2 kV/cm の DC 電場を印加したまま、再びゆっくりと室温に戻した。こうして単分域化処理を施した結晶から切り出した試料には分域壁がないことを顕微鏡観察によって確かめた。また、各試料平板の切り出し精度や表面処理の良否などを偏光顕微鏡を用いて検査した。その結果、測定に用いた試料平板の法線は、各結晶主軸と（たとえば、 a -plate の法線は a 軸と） 3° 以内で一致しており、また、試料の均一性もよく、偏光を乱す原因となるクラックや表面の汚れなどもほとんどみられなかった。

(2) 光吸収スペクトルの測定

前節で用意した試料を、伝導型の金属製クライオスタットの先端にある銅製の試料台にとりつけた。同じようにとりつけたダミーの NaNO_2 結晶の面上で、金コバルトとクロメル熱電対を用いて温度を測りながら、 $10 \sim 100\text{ K}$ の温度範囲で光スペクトルの測定を行なった。尚、室温以外の温度領域では、ク

イオスタットの熱容量を利用して、自然上昇の状態で測定を行なった。

光源には、Ushio 500 W キセノン灯と 650 W ハロゲン灯とを用い、 3700\AA から 4000\AA の範囲で測定を行なった（エネルギーに換算すると、 $25000 \sim 27000\text{ cm}^{-1}$ ）。これらの光源からの光には熱線も含まれているので、水フィルターを通してそれらを除去した後、レンズで集光した。レンズ以後の光学系は、散乱光や発光などの影響を避けて吸収係数を正確に求める為に、 36 Hz の光チョッパー、クライオスタット、フランク・リッター偏光子、分光器、検出器の順に配置した。この様にして、先に試料をってから分光された微弱な光を、分光器の出口スリット直後にとりつけた HTV R268 光電子増倍管によって検出し、光チョッパーと同期した Lock-in amp. で増巾した後、記録した。分光器には、SPEX 1402 ダブルモノクロメーターを用い、 25000 cm^{-1} において $0.5 \sim 3\text{ cm}^{-1}$ のバンドパスで測定した。尚、この分光器の波長再現性は $\pm 0.3\text{\AA}$ 以下である。

§4. 実験結果

(1) ゼロフォノン線の高エネルギーサイドバンド

§2-(1) で述べた様に、 NaNO_2 結晶の紫外吸収スペクトルには、式(1)で表わされる vibronic line に附随して、その高エネルギー側にフォノンサイドバンドが現われる。^[23] 図5 は、ゼロフォノン線に附随して現われるフォノンサイドバンドの形状を拡大して詳しく示したものである。ゼロフォノン線は、 $E//a$ スペクトルには強く現われているが、 $E//b$ と $E//c$ スペクトルにはほとんど現われていない。このことは、試料面の切り出しや取付けが充分であることを示している。図中の数値は、サイドバンドの主なピークやバンドのゼロフォノン線（そのエネルギー位置 λ_0 は 25981.4cm^{-1} ）からのエネルギー間隔を波数単位で表わしたものである。

本研究では、各結晶主軸（ a , b 及び c 軸）と垂直方向に切り出した、3種類の試料平板（ a , b -及び c -plate）を用いて、各結晶主軸方向に電気ベクトルをもつ偏光に対する吸収スペクトル（ $E//a$, $E//b$ 及び $E//c$ スペクトル）を測定した。各主軸偏光の吸収スペクトルは、おのおの2種類の試料平板について測定したが、得られたスペクトルの形状は平板の種類には依存しなかった。すなわち、 b -plate から得られた $E//a$ スペクトルと c -plate から得られた $E//a$

スペクトルとはほとんど同じであった。同様に、*c*-plate と *a*-plate から得られた $E//b$ スペクトルについても、*a*-plate と *b*-plate から得られた $E//c$ スペクトルについても、それぞれ試料平板による違いは認められなかった。また、名大工製結晶から切り出した試料についても光スペクトルを測定し、自家製の結晶から得たスペクトルとの比較を行なったが、両者に違いはみられなかった。 NaNO_2 結晶が多分域状態のとき、分域相互の間に分域壁ができるが、この分域壁の構造は、分域内の結晶構造とは違い、*c* 軸回りに NO_2^- イオン基が傾いた構造であるといわれている。^[4] しかしながら、測定した吸収スペクトルでは、試料の単分域状態と多分域状態とで違いはみられなかった。また、 NaNO_2 結晶は *b* 軸に平行に劈開するので、劈開面と切り出し面とについて測定した $E//b$ スペクトルを比較し、試料の切り出しやエッチングなどの処理による影響を調べた。その結果、これらの影響もほとんど無視してよいことがわかった。

(2) ゼロフォノン線の低エネルギーサイドバンド

試料の温度が 20 K よりも高温になると、ゼロフォノン線の低エネルギー側に、いまだ観測されなかったサイドバンドが新たに現われてくる。図 6 は、異なった温度で測定した $E//a$ 吸収スペクトルで、ゼロフォノン線の低エネルギー領域を

詳しく示したものである。ゼロフォノン線は、約 10^4 cm^{-1} の吸収係数を持ち、図のスケールを越えているので、矢印でそのエネルギー位置を示してある。この図から明らかなように、10 K のスペクトル (カーブ 1) ではみられないサイドバンドが、温度の上昇と共に 25800 cm^{-1} 附近に現われ増大している。このサイドバンドには、幾つかのピークが認められ、それらをピーク A', B', C', 及び D' と表わすことにする。また、 25900 cm^{-1} 附近も温度上昇と共に急激に増大し、36 K (カーブ 3) 以上のスペクトルでは、図のスケールを越えている。

ゼロフォノン線の低エネルギー側には、弱く鋭い吸収線が、10 K のスペクトルでも数多く現われている。これらの吸収線は、E//b と E//c スペクトルにおいても現われるが、その強度と本数は、E//a スペクトルの場合に一番顕著である。これらの吸収線は、温度の上昇と共に増大することではなく、しだいに巾広くなり、増大していくサイドバンドの中に埋れてしまう。これらの吸収線については、よくわからない点があるので、本論文では詳細に取扱わないことにする。

E//b と E//c 吸収スペクトルにも、ゼロフォノン線に相当するエネルギー位置より低エネルギー側に、新しいサイドバンドが現われる。その様子をそれぞれ図 7 と図 8 に示した。これらの図から明らかなように、E//b と E//c スペクトル

の場合も、 $E//a$ スペクトルの場合と同様に、10 K (カーブ 1) では現われていない新しいサイドバンドが、温度の上昇と共に出現し増大している。また、これらのサイドバンドには、はっきりとしたピークや肩などの微細構造がみとめられ、それらをアルファベットで表わすことにする。尚、図 7 と図 8 の中に矢印で示した吸収線は、 $E//a$ スペクトルで強く現われているゼロフォノン線に対応するものである。ゼロフォノン線の強度が、これらのスペクトルでこのように小さいということは、 $E//a$ スペクトルが混入が無視できるほどわずかであることを示している。 $E//b$ と $E//c$ スペクトルの場合にも、 $E//a$ スペクトルで現われた弱く鋭い吸収線が 2~3 本、10 K のスペクトルでも現われている。これは、温度の上昇と共にしだいに巾広くなり、増大してゆくサイドバンドの中に埋れてしまう。

以上の様に、ゼロフォノン線の低エネルギー側には、L, H, T ではみられなかったサイドバンドが、温度の上昇と共に現われ、しだいに増大していくことがわかった。このような新しいサイドバンドは、ゼロフォノン線の低エネルギー側に現われるだけでなく、ゼロフォノン線よりも約 630 cm^{-1} 高エネルギー側にある vibronic line ($\nu_{00} + 1\nu_2$) の低エネルギー側にも現われる。図 9 は、 $E//c$ スペ

クトルの場合を示したもので、実線は L.N.T, 破線は L.He.T での吸収スペクトルである。低エネルギー側に現われる新しいサイドバンドは、図中の矢印でその位置を示した。この図から明らかなように、ゼロフォノン線と $M_{0,0} + 1/2'$ line の低エネルギーサイドバンドの形状はよく似ており、また両低エネルギーサイドバンドのエネルギー間隔は、高エネルギーサイドバンド間のエネルギー間隔と同じく、約 630 cm^{-1} である。尚、2つの低エネルギーサイドバンドの強度比は約3であり、高エネルギーサイドバンド間の強度比とほぼ等しい。

(3) 低エネルギーサイドバンドの温度変化

前節で示した様に、ゼロフォノン線や vibronic line の低エネルギー側には、温度の上昇に伴って新しいサイドバンドが現われ、かつその強度が増大する。そこで、これらのサイドバンドの吸収強度の温度変化を詳しく調べた。

図6~8 でみられるように、低エネルギーサイドバンドは、温度の上昇と共にしだいに強度が増大していくが、それと同時に各ピークは中広くなり、100K以上では個々のピークを区別することが困難になってくる。また、ピークの中には、温度の上昇と共に低エネルギー側へエネルギーシフトするものがある。しかし、いずれのピークもサイドバンドの形状を変える程大きなシフトはせず、E1/b サイドバン

DのF'ピークが約 20 cm^{-1} シフトする以外は高々 5 cm^{-1} 程度である。そこで、各主軸偏光のサイドバンドの中で比較的よく形状が保たれているピークについてその吸収係数の温度変化を調べた。

図10は、EIIa サイドバンドの各ピーク A'~D' の吸収係数の温度変化を示したものである。図の縦軸は、吸収係数の値の対数を表わしており、各ピークに対する測定値が互いに重なり合わない様にずらしてある。図の横軸は、温度の逆数を表わしている。吸収係数は低温ほど小さいので、それだけ測定誤差が大きくなっている。また、温度の誤差も逆数で表わしているので、低温ほど大きくなっている。図から明らかな様に、各ピークの吸収係数は約1桁半の強度範囲にわたって、図中の直線で近似できる。また、その直線の傾きは、A'からD'まで順々に急になっている。すなわち、ゼロフォノン線からのエネルギー間隔が大きいピークほど温度変化が激しいことがわかる。

図11は、EIIb サイドバンドのピーク A' と F' について、その吸収係数の温度変化を示したものである。ピーク F' は、温度と共に大きなエネルギーシフトを示すが、他のピークとはよく分離されているので、このピークの吸収係数を測定することができる。また、図12は、EIIc サイドバンドのピーク A' と C' についての温度変化を示した

ものである。このように、 $E//b$ と $E//c$ サイドバンドにみられる主なピークの吸収係数の温度変化は、 $E//a$ サイドバンドの場合と同様に、図中の直線で比較的よく近似できる。また、各直線の傾きは、ゼロフォノン線からのエネルギー間隔が大きいピークに対するものほど大きくなっている。これらについては、§5-(3) で詳しく議論するが、表Iに、低エネルギーサイドバンドの主なピークのゼロフォノン線からのエネルギー間隔と、図10~12 の各直線の傾きとをそれぞれ波数単位^[脚注]で示した。また、表には、比較のために、図5で示した高エネルギーフォノンサイドバンドの、ゼロフォノン線からのエネルギー間隔を同じく波数単位で示した。

『脚注』 本論文の中には、種々の意味をもった波数が現われるので、それらについてまとめておく。まず、フォノンサイドバンドに現われるフォノンの波数を単に ν と表わした。次に、吸収帯の積分強度の温度依存性から決められる $\coth \frac{h\nu}{2kT}$ 曲線の波数因子を ν_b や ν_c で表わした。また、フォノンサイドバンドの形状から、各バンドの重率調和平均として計算した平均フォノン波数 (§5-(2) 参照) を $\bar{\nu}_b$ や $\bar{\nu}_c$ で表わした。これら以外に、低エネルギーサイドバンドの吸収係数の温度変化を近似する直線の傾き (α_i) を表わすのに、波数 $\hat{\nu}_i$ を用いた。これは、 $\hat{\nu}_i \equiv \frac{1}{h} \alpha_i$ という定義式から計算した (§5-(3) 参照)。

§5 議論

(1) 高エネルギーフォノンサイドバンド

図5から明らかなように、 $E//a$ スペクトルにはゼロフォノン線に附随して、その高エネルギー側にフォノンサイドバンドが現われ、 $E//b$ と $E//c$ スペクトルにはフォノンサイドバンドだけが現われている。これはいずれも、フォノンと励起子の同時生成過程によるものと考えられ、その遷移エネルギーは以下の様に表わされる。

$$E = \varepsilon(\vec{q}) + h\nu(\vec{q}'), \quad (2)$$

ここで、 $\varepsilon(\vec{q})$ と $h\nu(\vec{q}')$ は、それぞれ運動量 \vec{q} , \vec{q}' をもった励起子とフォノンのエネルギーである。尚、光学遷移の場合、 $\vec{q} + \vec{q}' = 0$ とみなすことができる。

NaNO_2 結晶の紫外吸収帯の場合、励起子は §2- (1) で述べた様に、Frenkel 型であり、バンド中は小さいと考えられるので、サイドバンドの同定に際して、励起子の分散を無視することにする。従って、サイドバンドの主なピークを、フォノンの状態密度と対応づけて考えることができる。 NaNO_2 結晶の Brillouin Zone は、図13に示した様に f.c.c. orthorhombic 構造である。一般に、Brillouin Zone の全域にわたってフォノン分枝を測定することは非常に難しいが、G. Dolling 等^[31] は、中性子散乱によつて3つの主軸 (Δ , Σ 及び Δ 軸) に沿ったフォノン分枝を測

定した。図14が彼等の実験結果である。3本の NO_2 イオン基の内部振動を除く9本のフォノン分枝のうち、 Δ 軸 ($[100]$ 軸) 上では5本、 Σ 軸 ($[010]$ 軸) 上では8本、 Δ 軸 ($[001]$ 軸) 上では6本が観測されている。また、彼等はフォノンの分散曲線を求める為の理論計算も行なった^[32]が、実験値との一致は必ずしも良くなかった。

励起子の対称性は、T臭では B_1 である。そこで、群論的考察^[33]により、Brillouin Zone の3つの主軸上で、励起子と相互作用して遷移を誘起するフォノンの対称性を決定した。得られた選択則を表IIに示した。G. Dolling等の実験は、室温とし、N.T.とで行なわれたものであるが彼等はフォノン分枝を表わすのに、常誘電率 (D_{2h}^{25}) の表式を用いている。我々は、光スペクトルを L. He. T で測定しているので、以下では強誘電率 (C_{2v}^{20}) の表式を用いることにする。以下に相互の表式の間の関係を示しておく。

$$\begin{aligned} \Delta \text{軸上では,} \quad 5A' &\longleftrightarrow 2\Sigma_1 + 3\Sigma_4 \\ 4A'' &\longleftrightarrow \Sigma_2 + 3\Sigma_3 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Sigma \text{軸上では,} \quad 2A_1 &\longleftrightarrow 2\Sigma_1 \\ A_2 &\longleftrightarrow \Sigma_2 \\ 3B_1 &\longleftrightarrow 3\Sigma_3 \\ 3B_2 &\longleftrightarrow 3\Sigma_4 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta \text{軸上では,} \quad 5A' &\longleftrightarrow 2\Sigma_1 + 3\Sigma_3 \\ 4A'' &\longleftrightarrow \Sigma_2 + 3\Sigma_4 \end{aligned}$$

表Ⅱに示した選択則に基づいて、サイドバンドの主なピークを、フォンの状態密度が大きいと思われるフォンの分散曲線の極値に同定した。その結果を表Ⅲに示した。尚、この同定を行なうに際して、図14で欠けているフォン分枝については、彼等の計算結果^[32]を参照した。

以上のフォンサイドバンドの同定には、いくつかの点で曖昧さが含まれている。たとえば、Brillouin Zone 内の3主軸上以外の領域からの寄与を評価していない点や励起子の分散を無視して取扱っている点などがある。また、中性子散乱の測定温度と光スペクトルの測定温度とが違っているのでフォン分枝の温度によるエネルギーシフトなども考える必要がある。しかしながら、これらの曖昧さにもかかわらず、表Ⅲに示したフォンサイドバンドの同定は、スペクトルの概要をよく表わしていると思われる。尚、ゼロフォン線から 260 cm^{-1} 以上離れたところにも弱いピークが幾つかみられるが、これらのピークは、2つ以上のフォンを生成する過程によるものと考えられる。

(2) 高エネルギーフォンサイドバンドの形状と積分強度の温度依存性との関係

§2-(1) で述べたように、E/b と E/c 吸収帯の積分強度は、振動許容型遷移に対する $\coth \frac{\hbar\nu}{2k_B T}$ 則に従って、温度の上昇と共に増大する。また、

図5から明らかな様に、 $E//b$ と $E//c$ スペクトルには、ゼロフォノン線は現われずフォノンサイドバンドだけが現われている。この2つの事実は、共に $E//b$ と $E//c$ 吸収帯がフォノンの助けを借りて誘起された遷移によることを示している。従って、吸収帯の積分強度の温度依存性とフォノンサイドバンドの形状との間には一定の関係が期待される。以下では、T.P.Martin等^[34]の理論的取扱いを参照しながら、 $E//b$ と $E//c$ 吸収帯のサイドバンドと積分強度の温度依存性との関係について考察する。

フォノンサイドバンドがいくつかのバンドから構成されているとき、各バンドに対応するフォノンの波数を ν とすると、そのバンドの吸収強度は $\coth \frac{h\nu}{2kT}$ 則に従って温度と共に増大する。従って、吸収帯全体の積分強度 $I(T)$ の温度依存性は、フォノンサイドバンドを構成している各バンドの温度変化を集めたものとして、次の様に表わされる。

$$I(T) \propto \int_0^{\nu_m} S(\nu, 0) \coth(h\nu/2kT) d\nu \quad (3)$$

ここで、 $S(\nu, 0)$ は、スペクトラル関数と呼ばれるもので、温度に依存しないと仮定した。また、1フォノン過程だけを考え、2つ以上のフォノン過程の寄与を無視した。

スペクトラル関数 $S(\nu, 0)$ は、遷移に寄与するフォノンの状態密度とその結合の強さとの積に対応するものであり、絶対零度でのフォノンサイドバンドの形状に他ならない。従って、積分強度の温度依存性は、フォノンサイドバンドの形状を基にして、以下の様に計算することができる。

$$I(T)/I(0) = \frac{\int_0^{\nu_m} S(\nu, 0) \coth(h\nu/2kT) d\nu}{\int_0^{\nu_m} S(\nu, 0) d\nu}, \quad (4)$$

ここで、積分の上限 ν_m は、1フォノンサイドバンドの最大波数であり、 $S(\nu, 0)$ は、1フォノンサイドバンドの形状である。

高温では、 $\coth \frac{h\nu}{2kT}$ は $\frac{2kT}{h\nu}$ に漸近するので、式(4)は次の様に近似できる。

$kT \gg h\nu$ のとき、

$$I(T)/I(0) \rightarrow \frac{2kT}{h} \frac{\int_0^{\nu_m} \frac{1}{\nu} S(\nu, 0) d\nu}{\int_0^{\nu_m} S(\nu, 0) d\nu} = \frac{2kT}{h\bar{\nu}},$$

ここで、 $\bar{\nu}$ は、平均フォノン波数であり、フォノンサイドバンドを構成しているバンドについての重率調和平均で定義されるものである。

$$\bar{\nu} \equiv \left[\frac{\int_0^{\nu_m} \frac{1}{\nu} S(\nu, 0) d\nu}{\int_0^{\nu_m} S(\nu, 0) d\nu} \right]^{-1} \quad (5)$$

以上の関係式を用いて、E//b と E//c 吸収帯の積分強度の温度依存性とフォノンサイドバンドの形状との関係を調べた。^[23] 図5の実線は、各温度で求めた積分強度の値を $\coth \frac{h\nu}{2kT}$ 曲線で近似したものであり、その波数因子 ν_b と ν_c の値は、それぞれ約 220 cm^{-1} と約 130 cm^{-1} である。破線は、式(4)のスペクトラル関数 $S(\nu, 0)$ に、図5で示した LHe.T でのフォノンサイドバンドの形状を代入して求めた計算曲線である。また、高温近似のときに定義した平均フォノン波数 $\bar{\nu}$ を用いて表わした $\coth \frac{h\bar{\nu}}{2kT}$ の曲線は、この破線とよく一致しており、両者の違いは5%以内である。従って、平均フォノン波数 $\bar{\nu}_b$ や $\bar{\nu}_c$ の値と、実測の波数因子 ν_b や ν_c の値とを直接比較することにする。

E//c 吸収帯に対する平均フォノン波数 $\bar{\nu}_c$ の値は約 125 cm^{-1} であり、実測値からの波数因子 ν_c の値 (約 130 cm^{-1}) とよく一致している。このことは、吸収帯の積分強度の温度依存性とフォノンサイドバンドの形状との関係が、式(4)で理解できることを示している。

一方、E//b 吸収帯に対しては、平均フォノン波数 $\bar{\nu}_b$ の値は約 165 cm^{-1}

であり、波数因子 $1/\lambda$ の値 (約 220 cm^{-1}) とは明らかに違っている。この違いは、計算精度や実験誤差よりもはるかに大きいものである。このように、 E/\hbar 吸収帯の場合は、積分強度の温度依存性に關するフォノンと、サイドバンドの形状に關するフォノンとが、共に禁制を破って遷移を誘起するのに寄与しながら、定量的には一致しないという結果が得られた。

一般に、吸収帯の温度変化は、遷移の始状態である基底状態のフォノンの熱分布によって規定されている。一、吸収スペクトルに現われるフォノンサイドバンドの形状は、光学遷移の終状態において励起子と共に生成されたフォノンの状態密度とその結合の強さとの積を示している。従って、もし遷移の終状態において、生成された励起子とフォノンとがある条件のもとで互いに結合して複合体 (exciton-phonon bound state)^[35] を形成するならば、スペクトルに現われるフォノンサイドバンドのうち複合体に対する遷移エネルギーは、式(2)のように励起子とフォノンのエネルギーの単なる和の形で表わすことができない。従って、実験した吸収帯の積分強度の温度依存性は、フォノンサイドバンドの形状から式(4)に基づいて導びいたものとは一致しなくなるであろう。尚、この複合体については、後ほど §5-5) において詳しく述べることにする。

E/b 吸収帯の温度依存性を規定する波数因子 $\bar{\nu}_b$ の値は、サイドバンドの中では C 軸回りの回転振動 (R^c フォノン) によるピークの波数 (約 225 cm^{-1}) に近い。しかし、この R^c ピークの強度は、フォノンサイドバンドの中では小さな割合しか占めておらず、むしろ 161 cm^{-1} のピーク (§5-(1) においては、このピークを一応 TO フォノンと固定した。) の強度が全体の半分以上の割合を占めている。そのため、平均フォノン波数 $\bar{\nu}_b$ の値がこの強いピークのもつ波数と近い値になったと考えられる。そこで、 E/b 吸収帯の積分強度の温度依存性とフォノンサイドバンドの形状との間の不一致を排除するためには、サイドバンドの中で大きな割合を占めている 161 cm^{-1} のピークが、吸収帯の積分強度の温度依存性を規定する波数因子 $\bar{\nu}_b$ の値 (約 220 cm^{-1}) と近い波数因子で温度変化すると考える必要がある。すなわち、遷移の終状態において、 225 cm^{-1} の波数をもつ R^c フォノン が励起子と結合して複合体を形成するために、サイドバンドに複合体による 161 cm^{-1} ピークが現われると考え、 ν_b と $\bar{\nu}_b$ との値の不一致を解消することができるであろう。

この考えは、以下の低エネルギーサイドバンドの研究によって定量的にも確認することができた。

(3) 低エネルギーフォノンサイドバンド

§4-(2) では、 NaNO_2 の紫外吸収スペクトルには、ゼロフォノン線の低エネルギー側に新しいサイドバンドが現われることを示した。これらのバンドは、図6~8から明らかなように、 LiHeT のスペクトルには現われなくて、温度が高くなるにつれてだいに顕著になるものであった。これらのサイドバンドは吸収係数が小さい ($1 \sim 10 \text{ cm}^{-1}$) ので、結晶中に混入した未知の不純物による可能性がある。そこで ① §4-(1) で述べたように、自家製結晶と名大工製結晶から切り出した試料を用いて、サイドバンドの形状を注意深く調べ、一定の温度では常に同じ強度のサイドバンドが現われることを確かめた。また、② ゼロフォノン線の低エネルギー側に限らず $\nu_0 + 1/2$ の vibronic line の低エネルギー側にも同様のサイドバンドが現われることを見出し、これら2つのサイドバンドは、形状が互いによく似ているうえに、これらのエネルギー間隔が高エネルギーフォノンサイドバンド間のエネルギー間隔と同じく約 630 cm^{-1} であることを指摘した (図9参照)。以上のことから、これら低エネルギーサイドバンドは、 NaNO_2 に固有のものであることがわかった。

低エネルギーサイドバンドには、幾つかのピークがみとめられ、これらのエネルギー位置は、ゼロフォノン線よりも $100 \sim 200 \text{ cm}^{-1}$ 程度低エネルギー側である。表Iから

明らかなように、各ピークのゼロフォノン線からのエネルギー間隔は、ゼロフォノン線の高エネルギー側に附随して現われるフォノンサイドバンドのエネルギー間隔と比べて、符号が逆である以外はよく一致している。また、低エネルギーサイドバンドは、温度の上昇に伴ってその強度が増大していくが、その様子は図10~12から明らかなように、各ピークのもつ吸収係数は直線によく近似される。すなわち、ピーク(i)の吸収係数 $I_i(T)$ は、 $e^{-\frac{\alpha_i}{T}}$ という簡単な表式によって近似できる。これらの事実は、ゼロフォノン線の低エネルギー側に現われるサイドバンドが、いわゆる“hot band”であることを示唆している。hot band というのは、フォノンの消滅過程を伴った光学遷移であり、本論文では Fitchen^[36] の呼称に従ってこのように呼ぶことにする。

一般に、hot band の遷移エネルギーは、式(2)に対応して、

$$E = \varepsilon(\vec{q}) - h\nu(\vec{q}'), \quad (6)$$

と表わされる。但し、 $\vec{q} - \vec{q}' = 0$ である。また、hot band の吸収強度は、フォノン数 $n(\nu, T)$ に比例して温度上昇と共に増大する。§2-④で述べた様に、 NaNO_2 の紫外吸収帯は、 NO_2 イオンの内部遷移の性質を比較的良好に保持しているため、その励起子の分散を無視して取扱うことができる。従って、式(2)と

式(6)とを比べると、hot bandは、ゼロフォノン線を中心にして高エネルギーフォノンサイドバンドと正反対のエネルギー位置に現われることになる。また、ゼロフォノン線(ω_0)よりも ω_{cm}^{-1} だけ低エネルギー側に現われるサイドバンドの強度が、フォノン数 $n(\omega, T)$ に比例することになる。実験は 20~100K の温度範囲で行なわれ、またサイドバンドの主なピークは、 ω_0 から $60 \sim 250 \text{ cm}^{-1}$ 離れたエネルギー領域に現われているので この場合 フォノン数 $n(\omega, T)$ をボルツマン因子 $e^{-\frac{\hbar\omega}{kT}}$ で近似できる。従って、図10~12において、 ω_0 から $\omega_i \text{ cm}^{-1}$ 離れたピーク(i)が示す直線の傾き α_i は、 $\frac{\hbar\omega_i}{k}$ と等しくなることが期待される。

表Iに示した様に、高エネルギーサイドバンドと低エネルギーサイドバンドのゼロフォノン線からのエネルギー間隔は、よく一致している。すなわち、E/b サイドバンドのピーク ω が ω' より 16 cm^{-1} 少ない実を除けば、 $-5 \sim +9 \text{ cm}^{-1}$ の範囲内で両サイドバンドのピークは一致している。このことは、励起子の分散を無視した取扱いが妥当なものであることを示している。また、各ピークの吸収係数 $I_i(T)$ の温度変化を表わす直線の傾き α_i を、 $\hat{\omega}_i \equiv \frac{k\alpha_i}{\hbar}$ という定義式を用いて波数単位で表示し、そのピークのもつ波数 ω_i との比較を行なった。その結果、各 $\hat{\omega}_i$ の値は、 ω_i の値とほぼ一致しており、更に ω_i の値の増加と共に $\hat{\omega}_i$ の値も増加している

ことがわかった。

以上の事実は、ゼロフォノン線の低エネルギー側に現われるサイドバンドが確かに、励起子生成及びフォノン消滅過程に起因する hot band であることを示している。また、図9に示した $\nu_{00} + 1\nu_2'$ の vibronic line の低エネルギー側に現われるサイドバンドは、vibronic exciton の生成とフォノンの消滅過程によるものと推定される。尚、E//b サイドバンドのピーク F' と E//c サイドバンドのピーク C' では、 λ_2 の値が λ_2' の値より 30% 程小さくなっている。この不一致は吸収ピークの温度上昇に伴う巾の広がりや温度測定の変差などによるものと考えられるが、よくはわからない。

(4) 低エネルギーフォノンサイドバンドと高エネルギーフォノンサイドバンドの関係

前節で述べたように、ゼロフォノン線の低エネルギー側に現われるフォノンサイドバンド (hot band) は、フォノン消滅過程によるものであり、その強度はフォノン数 $n(\omega_T)$ に比例する。一方、§5-(4) で論じた高エネルギー側のフォノンサイドバンドはフォノン生成過程によるものであり、その強度は $\{n(\omega_T) + 1\}$ に比例する。この節では、これらの点に注目して、ゼロフォノン線の両サイドに現われるフォノンサイドバンドの形状の比較を行なう。尚、低エネルギー側のサイドバンド

を“hot band”と呼ぶのに対比して、高エネルギー側のサイドバンドを“cold band”と便宜上呼ぶことにする。高エネルギー側のサイドバンドは、 LiHeT のように結晶の温度が充分低いときのスペクトルにも現われているので、このような呼称を用いた。

hot band と cold band の吸収強度は、§5-(2)で導入したスペクトラル関数を用いると、
[37] [脚注]

$$I_{\text{hot}}(\nu, T) = S(\nu) n(\nu, T) \quad (7)$$

$$I_{\text{cold}}(\nu, T) = S(\nu) [n(\nu, T) + 1] \quad , \quad (8)$$

と表わされる。ここで、スペクトラル関数 $S(\nu, 0)$ を単に $S(\nu)$ と書き表わした。

式(8)より、 $I_{\text{cold}}(\nu, 0) = S(\nu)$ であるので、hot band と cold band の強度の間には、次の簡単な関係が成立する。

$$I_{\text{hot}}(\nu, T) = I_{\text{cold}}(\nu, 0) n(\nu, T). \quad (9)$$

のように、0 K での cold band の形状がわかれば、フォノン数 $n(\nu, T)$ を集めるだけで、ある温度 T K での hot band の形状を導出することができる。また、ここでスペクトラル関数 $S(\nu)$ としては、フォノン消滅過程と生成過程に

『脚注』 §5-(2)で論じた吸収帯の積分強度を表わす式(3)は、本節の表示では、 $I(T) \propto \int \{ I_{\text{cold}}(\nu, T) + I_{\text{hot}}(\nu, T) \} d\nu$ と書き表わされる。

対して共通のものを用いているので、式(9)の関係を調べることによって、§5-(2)で述べた励起子-フォノン複合体 (exciton-phonon bound state) の存在を確かめることができる。

式(9)に基づいて計算した結果の一例を以下の図16~18に示した。

尚、計算の際には、フォノン数 $n(\nu, T)$ をボルツマン因子で近似し、 $I_{cold}(\nu, 0)$ には L.He.T で測定したフォノンサイドバンドの形状を用いた。

図16は、 E/a hot band についての実測のスペクトルと計算曲線との比較図である。式(9)に基づいて cold band の形状から計算した hot band の形状を図の左側に破線で示し、47K で測定した hot band の形状を実線で表わした。吸収係数の大きさは、同スケールで図の左横に指示してある。図の右側には比較のために、cold band の形状を示したが、これは図5に示したものと同一ものである。横軸は、ゼロフォノン線を原点としたときのエネルギー位置を波数単位で表わしているので、hot band はマイナス、cold band はプラスの符号になっている。図16の計算曲線に現われている幾つかのピークは、cold band のピーク (A~D) を反映したものであるが、実測した hot band のピーク (A'~D') のエネルギー位置や形状および吸収係数の大きさをよく再現している。

また、約 -100 cm^{-1} に鋭い立ち上がりが見られるが、これは図6の 25900 cm^{-1} 附近に幅広いバンドが出現し、36 K以上で図のスケールをこえてしまっていることに対応している。計算値は、この立ち上がりに対してもよい一致を与えているので、この部分は LA フォノンによることとなる。図17は、E//c hot band の場合の比較図である。破線はやはり計算曲線である。56 Kでの実験の hot band には、いくつかのピークや肩が見られる (A' ~ F') が、それらは cold band からの計算曲線によってほぼ再現されている。

以上の様に、E//a と E//c 吸収スペクトルに現われる hot band の主なピークは、cold band にみられるピークに対応しており、また hot band の強度や形状は、式(9)に基づいて cold band とフォノン数とから導出できることがわかった。この事実は、低エネルギーサイドバンドが、フォノンの消滅過程を伴った光学遷移に起因する hot band であることを支持するものであり、また、hot band と cold band の強度や形状が、式(9)によって関係づけられることを示すものである。尚、hot band にみられる主なピークは、cold band とよく対応していることがわかったので、表Ⅲに示したものと同一フォノン分枝の極値に同定することができ。

図18は、E//b hot band について、図16, 17と同様の比較を行なったものである。実線がやはり実測した hot band と cold band を表わし、破線が計算した hot band の形状である。計算曲線には、cold band の $+161\text{ cm}^{-1}$ にあるピークDに対応して、約 -160 cm^{-1} のところに強いピークが現われているが、実測した hot band には それに対応するピークはみられず、小さな肩D'が現われているにすぎない。また、ピークFに対応するピークF'は、計算値以上に大きく現われている。この様に、E//b hot band の場合は、E//a と E//c hot band の場合とはちがって、式(9)に基づく計算曲線と実測した hot band とが明らかに食い違っている。

以上の結果は §5-(2) で論じた cold band の形状と積分強度の温度依存性との関係と深い関連がある。E//c 吸収帯については、cold band の形状から計算した平均フォノン波数 $\bar{\nu}_c$ と吸収帯の積分強度の温度依存性から求めた波数因子 ν_c とは、それぞれ約 125 cm^{-1} と約 130 cm^{-1} の値をもち、両者はよく一致していた。このことは E//c 偏光の hot band と cold band の吸収強度が式(9)によって定量的にも関係づけられる事と台致した結果である。E//b 吸収帯については、平均フォノン波数 $\bar{\nu}_b$ と波数因子 ν_b とは、

それぞれ約 165 cm^{-1} と約 220 cm^{-1} の値となり、両者は大きく食い違っていた。このことは、E//b hot band と cold band の形状とが互いに対応せず、同一のスペクトル関数 $S(\omega)$ で表わすことができないことに対応している。§5-(2)では、E//b 吸収帯における ω_b と $\bar{\omega}_b$ との間の不一致を取除く為に 光学遷移の終状態において励起子とフォノンとが複合体を形成すると考えたが、この複合体の考えで E//b hot band と cold band の違いを理解することができるとを以下に示す。

(5) 励起子-フォノン複合体

励起子とフォノンとが光学遷移の終状態において、互いに結合して複合体 (exciton-phonon bound state) を形成することについては、Wannier 励起子系では Y. Toyozawa 等^[38] によつて Frenkel 励起子系では E.I. Rashba 等^[35,39~42] によつて詳しく研究されている。本研究で取扱っている NaNO_2 結晶の紫外吸収帯の場合には、励起子は Frenkel 型であると考えられるので、以下では、Rashba 等の一連の研究を参照しながら、E//b サイドバンドにおける食い違いについての考察を行なう。

Rashba 等は、励起子とフォノンの同時生成過程において両者の

相互作用を取扱い、ナフタレンやベンゼン等の分子性結晶の光吸収スペクトルの微細構造を解析した。彼等の結果によれば、励起子とフォノンとはそれぞれ独立した素励起として結晶中を共鳴的に伝播していく効果 (excitation transfer interaction) と、結晶中の同一 site で励起子とフォノンとが互いに結合し合う効果 (exciton phonon interaction) とが競合過程として作用する結果、光吸収スペクトルには、励起子とフォノンの複合体 (彼等の言葉で言えば、one particle state) による鋭いピークと非複合体 (two particle state) によるピークとが共存して現われる。また、両ピークの強度比は、これら2つの相互作用の強度に応じて種々の値をとることが可能で、その際励起子とフォノンのバンド巾 ($2B$) と両素励起の結合によるエネルギーの減少分 ΔE とがこれらの相互作用の目安となる。たとえば、 $\Delta E/B \gg 1$ のときは、励起子とフォンは互いに結合して複合体を形成するほうが安定状態となり、吸収スペクトルには、励起子とフォノンのエネルギーの和よりも結合エネルギー分だけ少ない位置 ($E_{\text{bound}} = E + h\nu - \Delta E$) に複合体による鋭いピークが現われる。一方、 $\Delta E/B \ll 1$ のときは、励起子とフォンは互いに独立した素励起として結晶中を伝播するほうが安定状態であり、スペクトルには両者のエネ

ルギーの和に対応するエネルギー位置 ($E_{\text{unbound}} = \varepsilon + \hbar\nu$) にピークがあらわれる。尚、これら両極限の中間の場合には、複合体によるピークと非複合体によるピークとが共存して現われることになる。

§5-(2)においては、 E_{11b} 吸収帯の積分強度の温度依存性から求めた波数因子 ν_b の値 (約 220 cm^{-1}) が、 R^e フォノンによるピーク F の波数 (225 cm^{-1}) と近い値であるにもかかわらず、フォノンサイドバンドの中ではピーク D (161 cm^{-1}) の強度が全体の半分以上の割合を占めている事に注目してこのピーク D を光学遷移の終状態において R^e フォノンと励起子とが結合した複合体によるものであると考えて、 ν_b と $\bar{\nu}_b$ との不一致を説明した。以下では、ピーク D とピーク F をそれぞれ励起子と R^e フォノンの複合体と非複合体によるものとする事によって、 E_{11b} スペクトルの *cold band* と *hot band* の形状の違いを説明できることを示す。

cold band は、励起子とフォノンの同時生成過程によるものであるので、複合体が形成されることが可能であるが、*hot band* の場合は励起子生成とフォノン消滅の過程によるものであるので、遷移の終状態において 2つの素励起子が同一の site で結合して複合体を形成することはありえない。従って、

hot band においては、複合体によるピークは現われず、非複合体によるピークがその振動強度を取戻して強く現われることになる。このように考えると、E1b hot band では、ピークDに対応する強いピークが見られず、ピークHに対応するピークH'が増大することが理解できる。励起子と R^e フォノンとが結合することによる遷移エネルギーの減少分 ΔV は、複合体と非複合体とによるピークDとHのエネルギー差から見積ると 64 cm^{-1} である。^{〔脚注〕} 前にも述べた様に、励起子のバンド中は、 NaN_2 の場合には無視できると考えられるので、フォノンのバンド中を問題にする。図14のフォノンの分散曲線から、 R^e フォノンのバンド中(2B)は、他のフォノン分枝に比べて少なく、約 30 cm^{-1} と見積られる。従って、 ΔV は ~ 1 で

〔脚注〕 Rashba等の理論^[39,40]によれば、 ΔV の値は、複合体と非複合体の共存状態と非複合体のみが存在する状態とのエネルギー差として見積られる。 NaN_2 の場合は、ピークDの強度が大きいので、複合体と非複合体のエネルギー差(ピークDとピークHのエネルギー差)から ΔV の値を概算したが、Rashba等の理論に基づいて、非複合状態(ピークH'のエネルギー)と共存状態(ピークDとピークHの強度に関する重率平均エネルギー)の差から ΔV の値を見積ると、約 60 cm^{-1} となる。

あることになり、複合体によるピークDが非複合体によるピークFよりも強く現われている事を理解できる。また、ピークD'とF'の強度の和がボルツマン分布を考慮すると、ピークDとFの和にほぼ等しい事も以上の考えを支持するものである。尚、ピークF'とピークFのエネルギーを比べるとわずかに(十数 cm^{-1})違っている。これは、cold bandにおいては複合体の存在によって、非複合体が影響を受けてそのエネルギーが red shift するためと考えられる。

以上の様に、E11b スペクトルの cold band と hot band の形状の不一致は、局在性の強い Frenkel 励起子と、同じく局在性の強い NO_2 イオン基の回転振動 (R^e フォノン) とが相互作用する結果、両者の複合体が形成される為であると考えることにより矛盾なく理解できることがわかった。尚、E11b hot band に現われている小さなピークD'は、cold band では複合体によるピークの下にかくれていた TO(X,Y) フォノンによるピークであると考えられる。

§5-(2) では、E11b 吸収帯の積分強度の温度依存性から求めた波数因子 $\bar{\nu}_0$ と平均フォノン波数 \bar{N}_0 との向の不一致を励起子と R^e フォンの複合体によると考えたが、ここで更に定量的に検討を行なう。hot band は遷移の始状態のフォノンの熱分布によってその強度や形状が規定され、

かつその形状には、励起子-フォノン複合体によるピークが現われることはない。又、吸収帯の積分強度の温度依存性もまた遷移の始状態のフォノンの熱分布によって規定される。従って、E11b hot band の形状と積分強度の温度依存性との間には、密接な関係が期待される。そこで、E11b hot band の形状を基にして式(7)からスペクトラル関数 $S(\nu)$ を導出し、これを式(5)に代入して平均フォノン波数 $\bar{\nu}_b$ を計算し直してみた結果、約 215 cm^{-1} の値が得られた。この数値は、実測した吸収帯の積分強度の温度依存性から求めた波数因子 ν_b の値(約 220 cm^{-1})とよく一致している。このように、E11b 吸収帯の積分強度の温度依存性と cold band の形状との間の不一致を励起子-フォノン複合体によるとする考えが妥当であることが定量的にも確かめられた。

以上述べてきた励起子と R^c フォノンの複合体の存在は、発光スペクトルのフォノンサイドバンドの測定を行なうことによっても確かめることができた。発光スペクトルの E11b サイドバンドには、吸収スペクトルの cold band に現われているピーク D に対応するピークはみられず、ピーク F に対応するピークが約 237 cm^{-1} に強く現われている。これは、発光スペクトルのフォノンサイドバンドが、励起子の消

減とフォノンの生成過程によるものであり、hot band の場合と同様に、励起子とフォノンとが光学遷移の終状態において共存して結合し合うことができない為に、複合体によるピークが現われず非複合体によるピークが増大するとして理解することができる。この発光スペクトルに関する結果については、参考文献(3)^[24]にその一部を報告した。

§6 結論

NaNO_2 結晶の紫外吸収帯に微細構造として現われるフォノンサイドバンドを詳しく調べた結果、以下の事が明らかになった。

① 励起子とフォノンの同時生成過程に対する群論的考察に基づいて、ゼロフォノン線の高エネルギーサイドバンドの主なピークの同定を行なうことができた。

② 吸収帯の積分強度の温度依存性とフォノンサイドバンドの形状とを、平均フォノン波数の考えを用いて比較した結果、E/c吸収帯の場合には、平均フォノン波数 $\bar{\nu}_c$ (約 125 cm^{-1})が温度依存性を規定する波数因子 ν_c (約 130 cm^{-1})とほぼ一致することがわかった。

一方、E/b吸収帯の場合には、波数因子 ν_b が約 220 cm^{-1} であるのに對し、サイドバンドの形状から求めた平均フォノン波数 $\bar{\nu}_b$ は約 165 cm^{-1} であり、両者は一致しないことがわかった。

③ ゼロフォノン線の低エネルギー側に新しく見出したサイドバンドが温度の上昇と共に指数関数的に増大する事などから、それが励起子生成-フォノン消滅過程に起因するフォノンサイドバンド (hot band) であることがわかった。

④ ゼロフォノン線の両側に現われるフォノンサイドバンド (hot band と cold

band) をフォノン数 $n(\mu, T)$ を考慮して比較した結果、EIIa と EIIc サイドバンドの場合には、ピーク位置や形状及び吸収強度などがほぼ一致することがわかった。

一方、EIIb サイドバンドの場合には、cold band のピーク D (161 cm^{-1}) が hot band には現われず、逆にピーク F' (約 240 cm^{-1}) が増大して現われるなど両サイドバンドの間には顕著な違いのあることがわかった。

⑤ EIIb 吸収帯における ν_b と $\bar{\nu}_b$ との不一致及び hot band と cold band との違いは、いずれも励起子と R^+ フォノンの複合体によるものと考えれば矛盾なく理解できることがわかった。

⑥ 尚、本研究を通じて、 AgNO_2 結晶の紫外吸収帯は、 NO_2 イオン基の内部遷移の性質をよく保持しており、励起子は分散の小さい Frenkel 型であると考えてよいことがわかった。

□ 謝辞

本研究を進めるにあたり、中井祥夫先生からは日常的な御指導と御助言を頂きました。高木豊先生（名古屋大学工学部）には、結晶製作上の御助言を頂いたうえに、貴重な結晶の一部を分けて頂きました。また、加藤利三先生には、本研究の端緒から今日に到るまで 多くの御指導と御援助を頂きました。ここに諸先生方に厚く感謝の意を表します。

共同研究グループの吉河満男氏（現富士通 K.K 研究所）と吉村徹三氏には、実験上の直接の協力と有益な議論をして頂きました。また、中村快三氏、神野賢一氏をはじめ、京都大学理学部の光物性研究室の皆様方には、色々な御援助をして頂きました。皆様方に厚く御礼申し上げます。

参考文献

- 1) 沢田: 日本結晶学会誌 II-3 (1960) 37.
- 2) S. Sawada, S. Nomura, S. Fujii and I. Yoshida: Phys. Rev. Letters 1 (1958) 320.
- 3) 沢田、柳: 日本物理学会誌 19 (1964) 408.
- 4) 浜野、弘津、沢田: 日本物理学会誌 28 (1973) 253.
- 5) M. I. Kay and B. C. Frazer: Acta. Cryst. 14 (1961) 56.
- 6) J. D. Axe: Phys. Rev. 167 (1968) 573.
- 7) C. M. Hartwig, E. Wiener-Avnear and S. P. S. Porto: Phys. Rev. B5 (1972) 79.
- 8) R. S. Mulliken: Rev. Mod. Phys. 14 (1942) 204.
- 9) A. D. Walsh: J. Chem. Soc. (1953) 2266.
- 10) K. L. McEwen: J. chem. Phys. 24 (1961) 547.
- 11) G. Rodloff: Z. Physik 91 (1934) 511.
- 12) W. G. Trawick and W. H. Eberhardt: J. chem. Phys. 22 (1954) 1462.
- 13) W. C. Allen and R. N. Dixon: Trans. Faraday Soc. 65 (1968) 1168.
- 14) R. M. Hochstrasser and A. P. Marchetti: J. chem. Phys. 50 (1969) 1727.
- 15) W. Dietrich, F. Drissler, D. Schmid and H. C. Wolf: Z. Naturforsch. 28a (1973) 248.
- 16) H. Yamashita and R. Kato: J. Phys. Soc. Japan 29 (1970) 1557.
- 17) J. W. Sidman: J. Amer. Chem. Soc. 79 (1957) 2669.
- 18) J. W. Sidman: J. Amer. Chem. Soc. 79 (1957) 2675.
- 19) A. F. Yatsenko, Yu. A. Kulyupin and L. M. Rabin: Fiz. Tverdogo Tela 4 (1962) 692. translation: Soviet Physics Solid State 4 (1962) 504.
- 20) Yu. A. Kulyupin and A. F. Yatsenko: Fiz. Tverdogo Tela 5 (1963) 2756. translation: Soviet Physics Solid State 5 (1964) 2017.

- 21) A. F. Yatsenko and Yu. A. Kulyupin: Izv. Akad. Nauk. CCCP 29 (1965) 1407. translation: Bull. Acad. Science USSR (1965) 677.
- 22) S. Makishima, T. Tomotsu, M. Hirata, S. Hayakawa, K. Hasegawa, R. Kambe and S. Shionoya: Luminescence of Organic and Inorganic Materials, ed. by H. P. Kallman and G. M. Spruch (Wiley, New York, 1962) p. 443.
- 23) M. Kamada, M. Yoshikawa and R. Kato: J. Phys. Soc. Japan 39 (1975) 1004.
- 24) M. Kamada and R. Kato: Proc. Int. Conf. on Luminescence, Tokyo, 1975, to be published in J Luminescence 12 (1976)
- 25) S. Hirotsu, T Yanagi and S. Sawada: J. Phys. Soc. Japan 25 (1968) 799.
- 26) T. Timusk and W. Staude: Phys. Rev. Letters 21 (1964) 373.
- 27) A. R. Evans and D. B. Fitchen: Phys. Rev B2 (1970) 1074.
- 28) H. Sumi: J Phys. Soc. Japan 36 (1974) 770.
- 29) H. Sumi: J Phys. Soc. Japan 38 (1975) 825.
- 30) R. Kubo and Y. Toyozawa: Prog. Theor. Phys. 13 (1955) 160.
- 31) G. Dolling, J. Sakurai and R. A. Cowley: Proc. Int. Meeting on Ferroelectricity, Kyoto, 1969, J Phys. Soc. Japan 28 (1970) Suppl. p.258.
- 32) J. Sakurai, R. A. Cowley and G. Dolling: J. Phys. Soc. Japan 28 (1970) 1426.
- 33) S. D. Devine: J. Phys. C (Solid State Phys.) 4 (1971) 1036.
- 34) T. P. Martin and W. B. Fowler: Phys. Rev. B2 (1970) 4221.
- 35) V. L. Broude, E. I. Rashba and E. F. Sheka: Phys. Status solidi 19 (1967) 395.
- 36) D. B. Fitchen: Physics of Color Centers, ed. by W B. Fowler (Academic Press, New York and London, 1968) p.316-318.

- 37) Y. Toyozawa: Dynamical Processes in Solid State Optics -- 1966 Tokyo Summer Lectures in Theoretical Physics, Part 1 --, ed. by R. Kubo and H. Kamimura (SYOKABO, Tokyo and W. A. BENJAMIN, INC., New York, 1967) p.106.
- 38) Y. Toyozawa and J. Hermanson: Phys. Rev. Letters 21 (1968) 1637.
- 39) E. I. Rashba: Zh. eksper. teor. Fiz. 50 (1966) 1064.
translation: Soviet Physics-JETP 23 (1966) 708.
- 40) E. I. Rashba: Zh. eksper. teor. Fiz. 54 (1968) 542.
translation: Soviet Physics-JETP 27 (1968) 292.
- 41) V. K. Dolganov and E. F. Sheka: Fiz. Tverdogo Tela 12 (1970) 1450. translation: Soviet Physics Solid State 12 (1970) 1138.
- 42) E. F. Sheka: Usp. Fiz. Nauk. 104 (1971) 593. translation: Soviet Physics-USPEKHI 14 (1972) 484.

Table I. The energy separations of the peaks in the lower and higher energy side bands (hot and cold bands) from $\nu_{0,0}$. The negative signs for the hot bands are omitted. In the last column, are shown the values of α_i in the wavenumber unit.

	Energy Separation from $\nu_{0,0}$ (cm^{-1})		Calculated Frequency* $\hat{\nu}_i$ (cm^{-1})
	Hot Band	Cold Band	
E // a	152 (A')	156 (A)	130 ± 25
	168 (B')	172 (B)	135 ± 25
	182 (C')	188 (C)	160 ± 25
	202 (D')	210 (D)	170 ± 35
	(at 47K)		
E // b	86 (A')	94 (A)	90 ± 15
	113 (B')	115 (B)	————
	133 (C')	130 (C)	————
	153 (D')	161 (D)	————
	180 (E')	188 (E)	————
	241 (F')	225 (F)	160 ± 25
	(at 64K)		
E // c	66 (A')	61 (A)	55 ± 10
	85 (B')	94 (B)	————
	115 (C')	115 (C)	85 ± 15
	128 (D')	135 (D)	————
	178 (E')	182 (E)	————
	————	217 (F)	————
	(at 56K)		

* Calculated frequency $\hat{\nu}_i$ is derived by the the relation $\alpha_i = h\hat{\nu}_i/k$ in order to express the α_i in wavenumber unit, where i specifies the individual peak.

Table II. The modes of phonons along three symmetrical axes Λ , Σ and Δ , giving rise to the phonon side band in each polarized spectrum.

	$\Lambda(C_s)$	$\Sigma(C_{2v})$	$\Delta(C_s)$
E // a	A'	A_1	A'
E // b	A'	B_1	A''
E // c	A''	A_2	A''

A' : Symmetric, A'' : Antisymmetric

Table III. Assignments of the phonon side bands.

	Observed Peaks in the side bands (cm ⁻¹)	Phonon Mode	Phonon Frequencies at the zone boundaries from refs. (31) and (32) (cm ⁻¹)	
E//a	107	LA(Z)	98	$\Sigma_1(Z)$
	156	LO(Y)	140	$\Sigma_1(Y)$
		LO(Z)	153	$\Sigma_1(Z)$
	172	LO(Λ)	$\sim 180^*$	$\Sigma_1(\Lambda)$
	188	R ^a (Δ)	$(\sim 190)^*$	$\Sigma_3(\Delta)$
	210	LO(X)	203	$\Sigma_1(X)$
E//b	94	TA(X)	98	$\Sigma_3(X)$
		TA(Y)	98	$\Sigma_4(Y)$
	115	R ^b (Y)	100	$\Sigma_4(Y)$
	130	TA(Z)	134	$\Sigma_4(Z)$
	161	TO(X)	153	$\Sigma_3(X)$
		TO(Y)	153	$\Sigma_4(Y)$
	225	R ^c (X)	231	$\Sigma_3(X)$
E//c	61	—	—	—
	94	TA(Z)	94	$\Sigma_3(Z)$
		TA(Y)	98	$\Sigma_4(Y)$
	115	R ^b (Z)	100	$\Sigma_3(Z)$
		R ^b (Y)	100	$\Sigma_4(Y)$
	135	R ^b (Λ)	$\sim 138^*$	$\Sigma_3(\Lambda)$
	182	—	—	—
	217	R ^a (Z)	(~ 200)	$\Sigma_2(Z)$
		R ^c (Y)	(~ 230)	$\Sigma_2(Y)$

Numerical values in the parentheses are taken from the theoretical dispersion curves in ref. (32).

* denotes the frequencies at the extrema of the dispersion curves.

□ 図の説明

図1: NaNO_2 結晶の強誘電相の結晶構造。体心斜方晶型に属し、対称性は C_{2v}^{20} である。 NO_2^- イオン基の分子面は、 bc 面と平行である。

図2: NaNO_2 の吸収スペクトルの模式図。約 2.5eV 、 3.5eV 、 6eV に存在する吸収帯は、 NO_2^- イオン基の内部遷移 (${}^1A_1 \rightarrow {}^3B_1$, ${}^1A_1 \rightarrow {}^1B_1$, ${}^1A_1 \rightarrow {}^1B_2$) によるものであり、 9.5eV 以上の吸収帯は NO_2^- イオンから Na^+ イオンへの charge transfer によるものである。(ref [16] より)

図3: NaNO_2 の各主軸偏光の紫外吸収スペクトル。主な吸収線にハル、ゼロファン線 ($\omega_{0,0} = 25981.4\text{cm}^{-1}$) からのエネルギー間隔とその繰り返しを示した。図中の数値はすべて波数単位である。(ref [23] より)

図4: 吸収帯の積分強度の温度依存性。 $E//b$ と $E//c$ 吸収帯についての測定値は、 $\coth \frac{\hbar\nu}{2kT}$ の曲線でよく近似できる。(ref [23] より)

図5: ゼロファン線に附随して現われる高エネルギーファンサイドバンド。主なピークについては、ゼロファン線からのエネルギー間隔を波数単位で示した。(ref [23] より)

図6: 異なる温度で測定したゼロフォノン線の低エネルギー側の $E//a$ 吸収スペクトル。

図7: 異なる温度で測定したゼロフォノン線の低エネルギー側の $E//b$ 吸収スペクトル。

図8: 異なる温度で測定したゼロフォノン線の低エネルギー側の $E//c$ 吸収スペクトル。

図9: L.N.T と L.He.T とで測定した $E//c$ 吸収スペクトル。ゼロフォノン線と vibronic line の低エネルギー側に現われるサイドバンドを矢印を示した。

図10: $E//a$ 低エネルギーサイドバンドのピーク $A' \sim D'$ の吸収係数の温度変化。縦軸は各ピークの吸収係数の対数を表わし、横軸は温度の逆数を表わす。各測定点は 図中の直線でほぼ近似できる。表Iに各直線の傾きをまとめてある。

図11: $E//b$ 低エネルギーサイドバンドのピーク A' と F' の吸収係数の温度変化。

図12: $E//c$ 低エネルギーサイドバンドのピーク A' と C' の吸収係数の温度変化。

図13: NaNO_2 結晶の 1st Brillouin Zone。

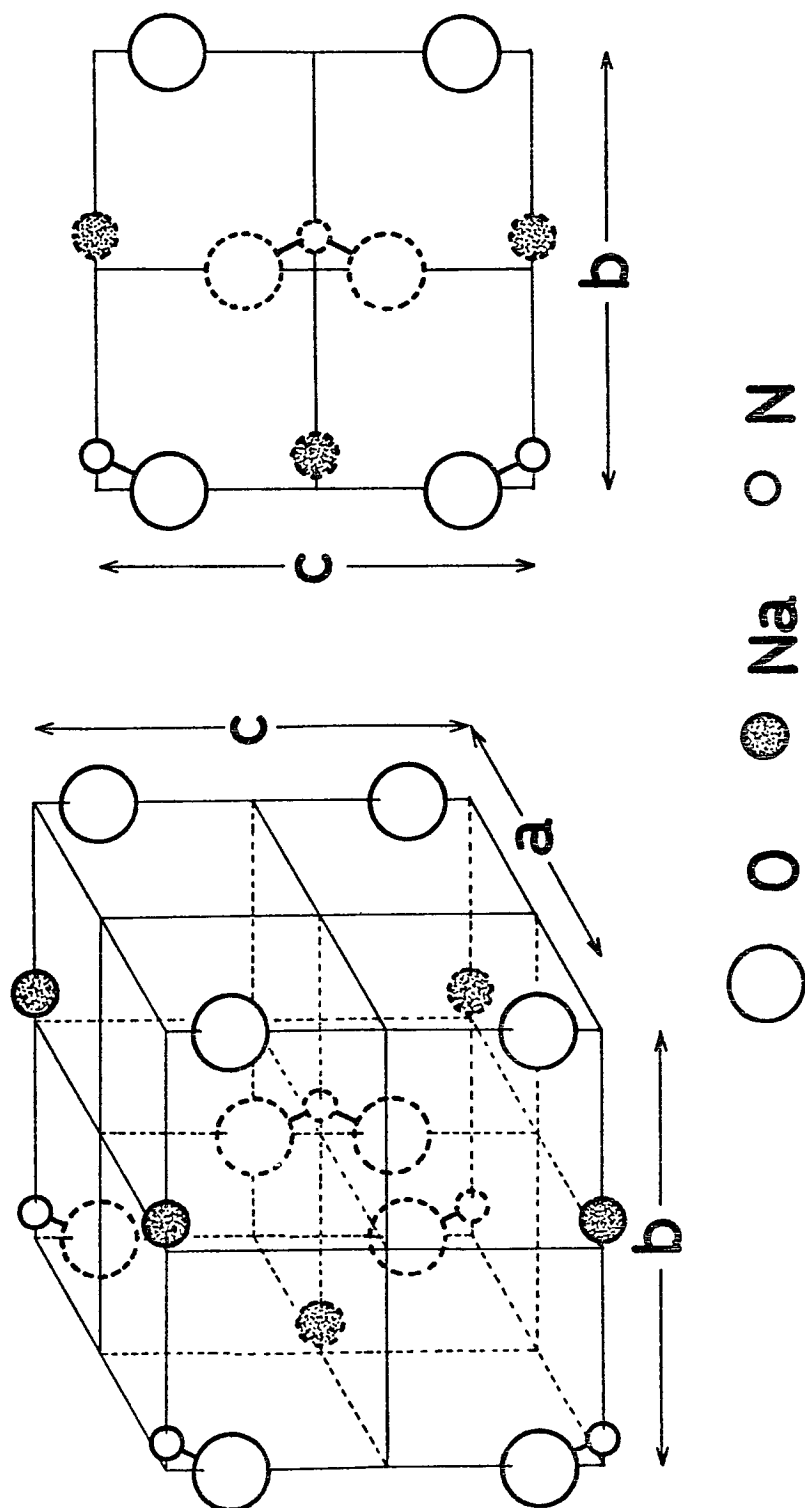
図14. NaNO_2 結晶のフォンの分散曲線。(ref [31]より)

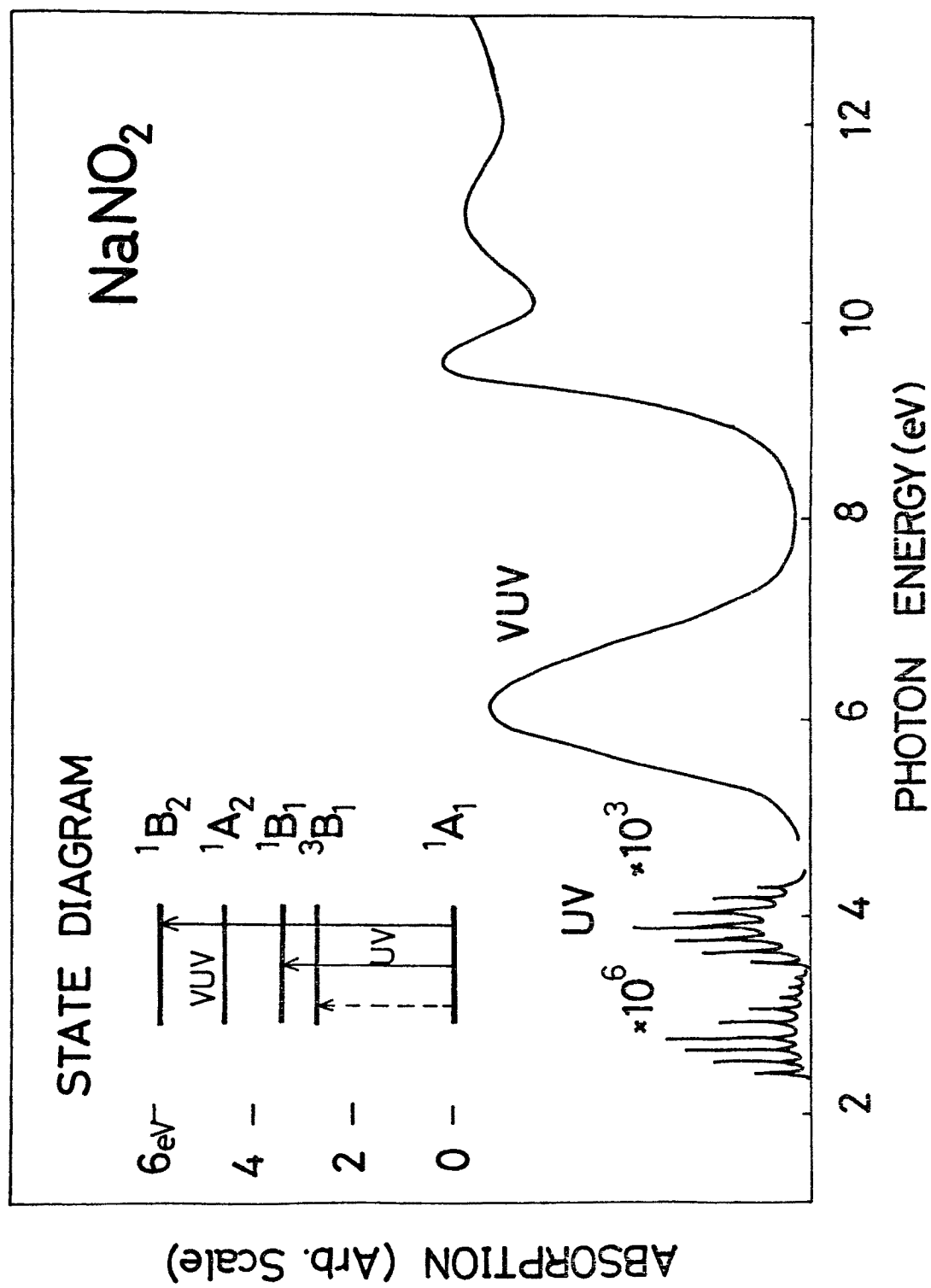
図15. 紫外吸収帯の積分強度の温度依存性に関する実験値と計算値との比較。破線で示した曲線は式(4)に基づいて計算したものである。(ref [23]より)

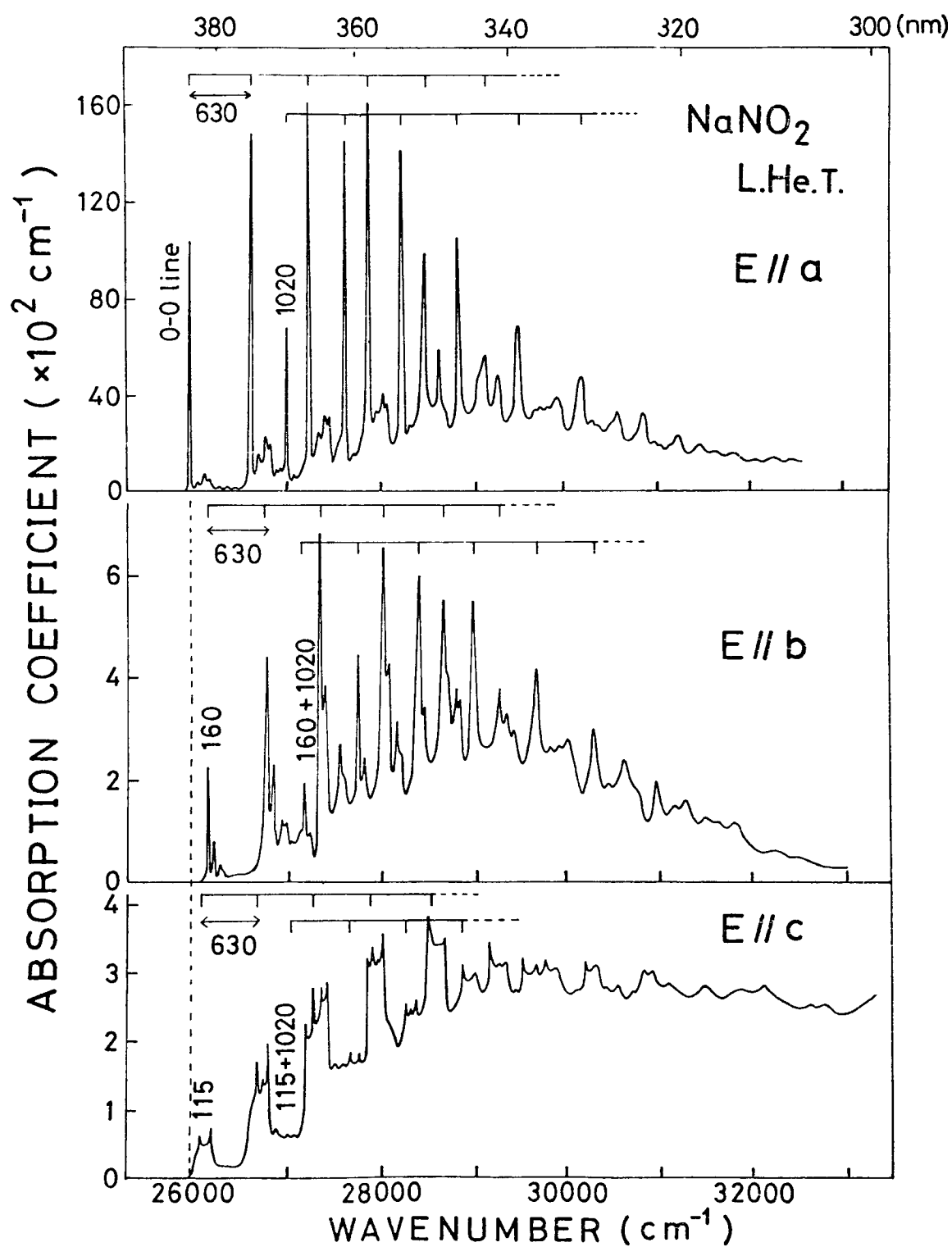
図16: $E//a$ 吸収スペクトルの両サイドバンドの形状の比較。左側の実線は47Kで測定した hot band であり、破線は右側に示した cold band から式(9)に基づいて計算した hot band の計算曲線である。両者は左横に示したスケールで表わされている。

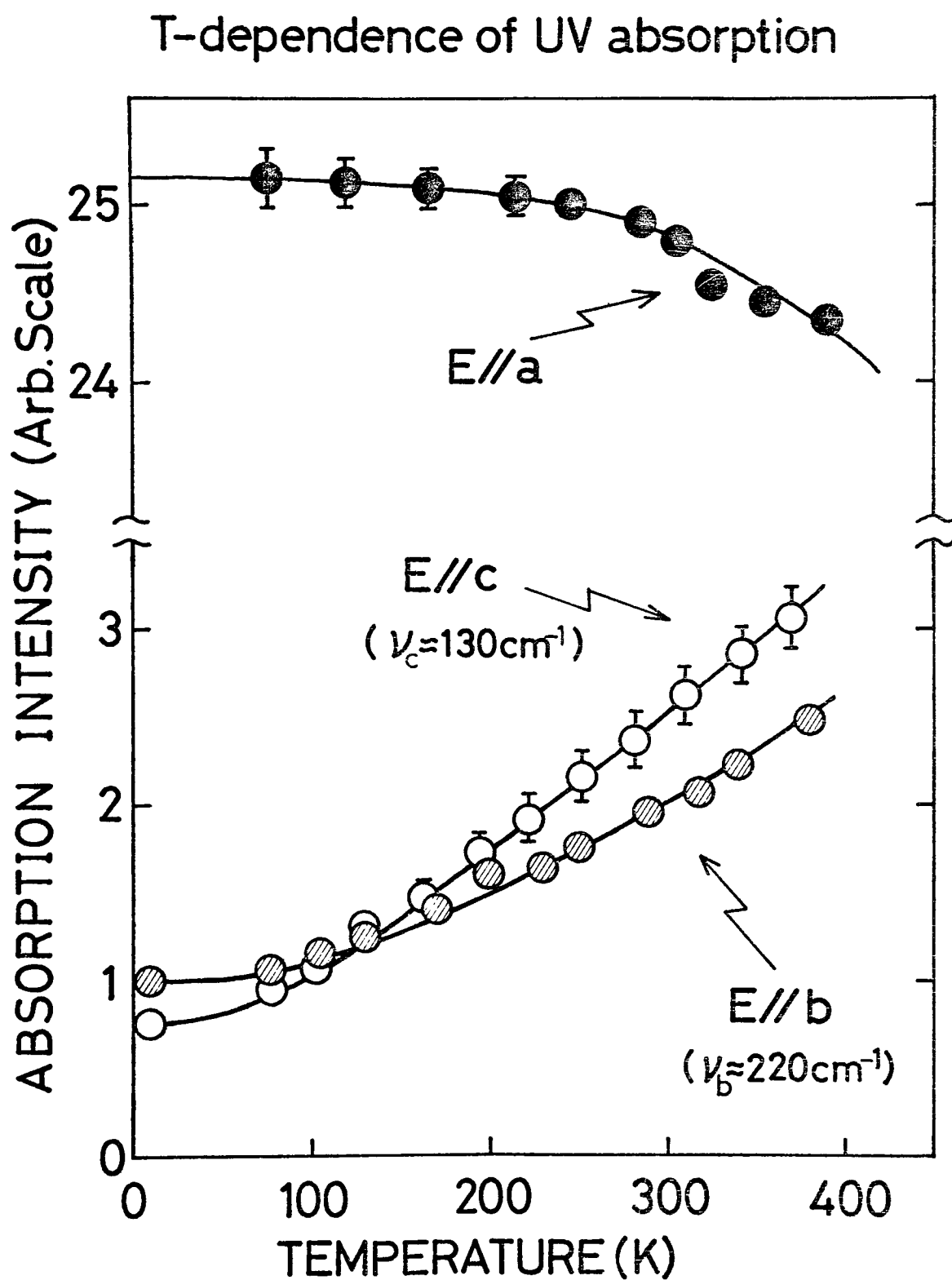
図17: $E//c$ 吸収スペクトルの両サイドバンドの形状の比較。左側の実線は、56Kで測定した hot band であり、破線は右側に示した cold band からの計算曲線である。

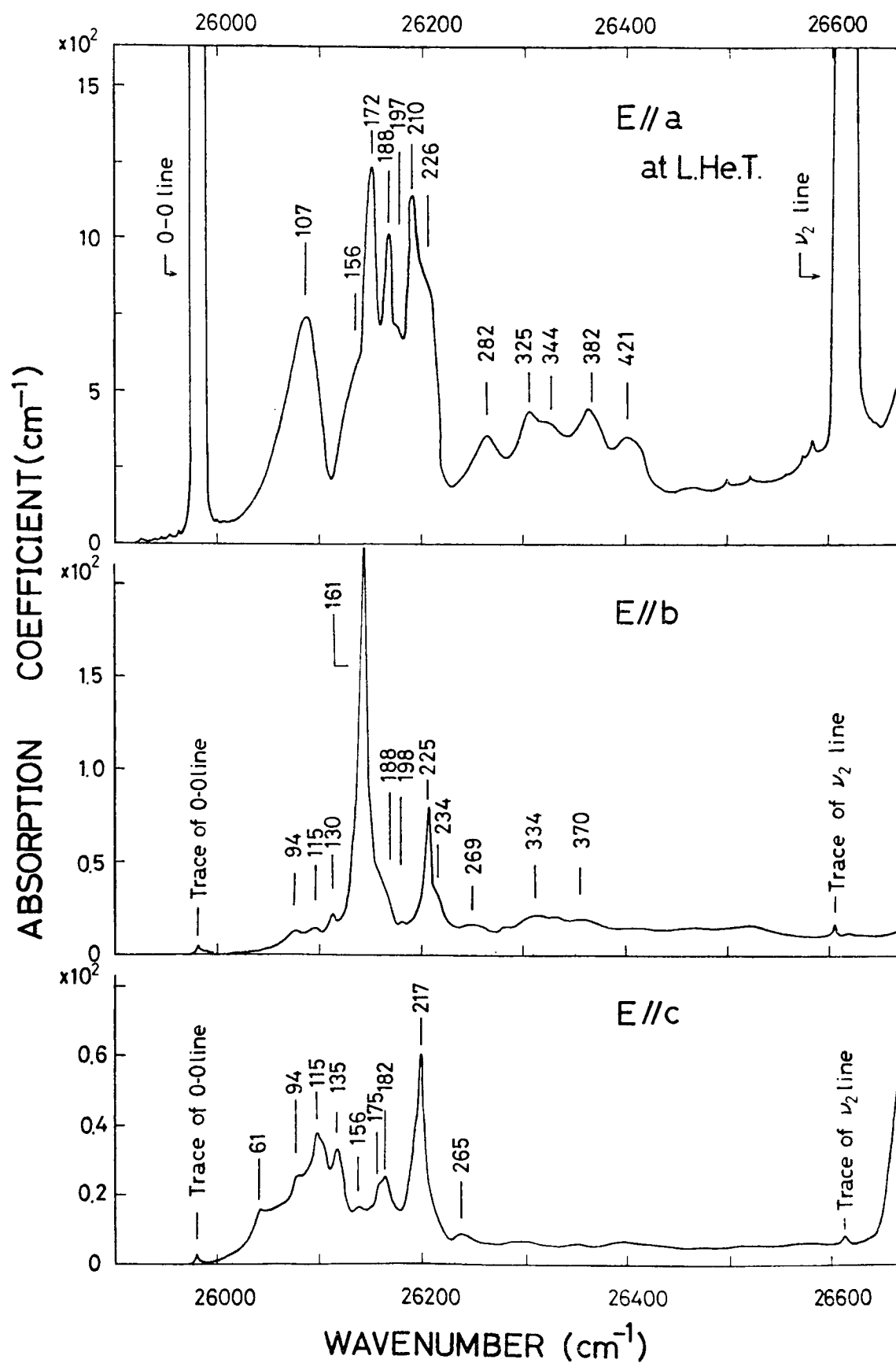
図18: $E//b$ 吸収スペクトルの両サイドバンドの形状の比較。左側の実線は、64Kで測定した hot band であり、破線は右側に示した cold band からの計算曲線である。

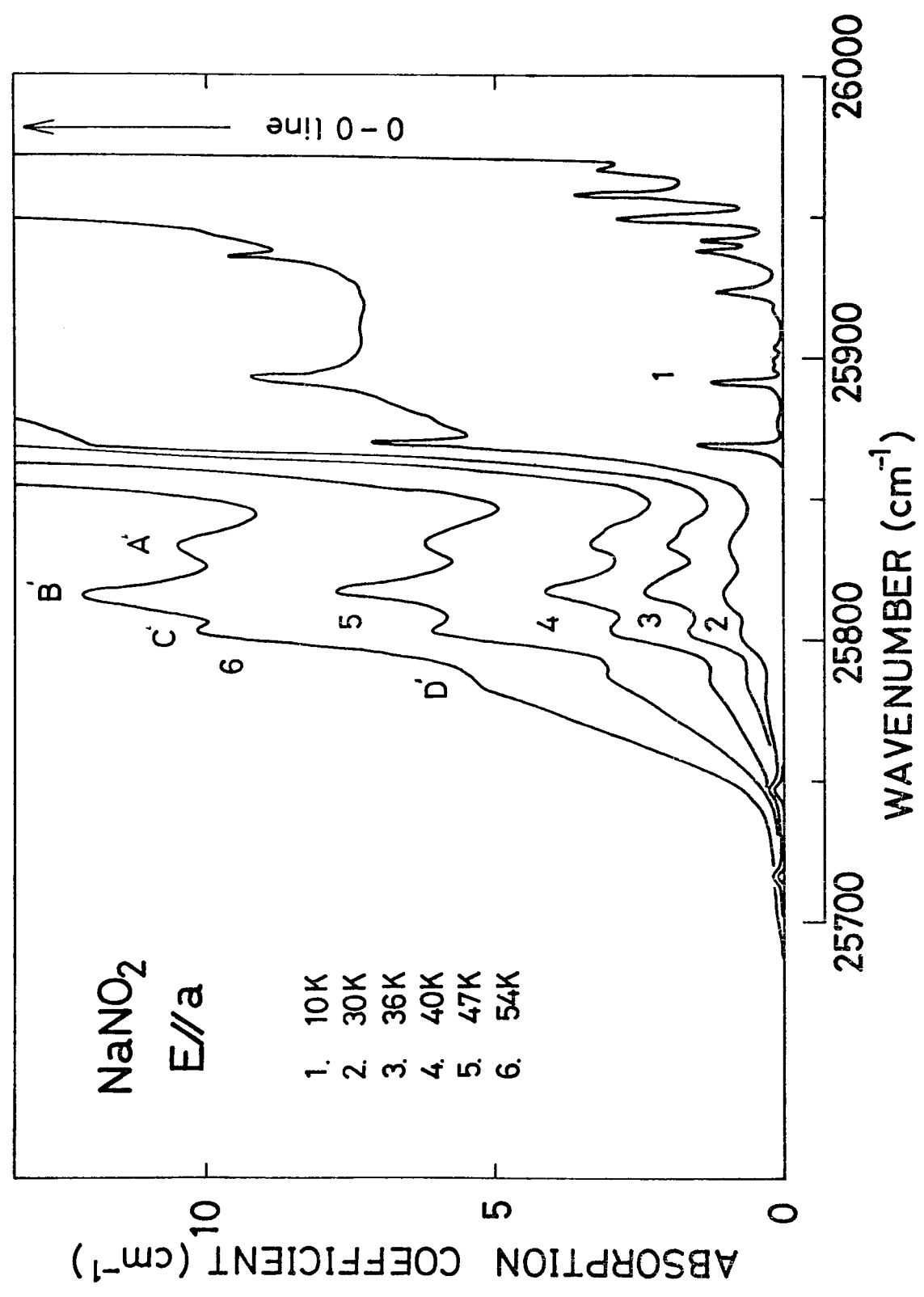
CRYSTAL STRUCTURE OF NaNO_2

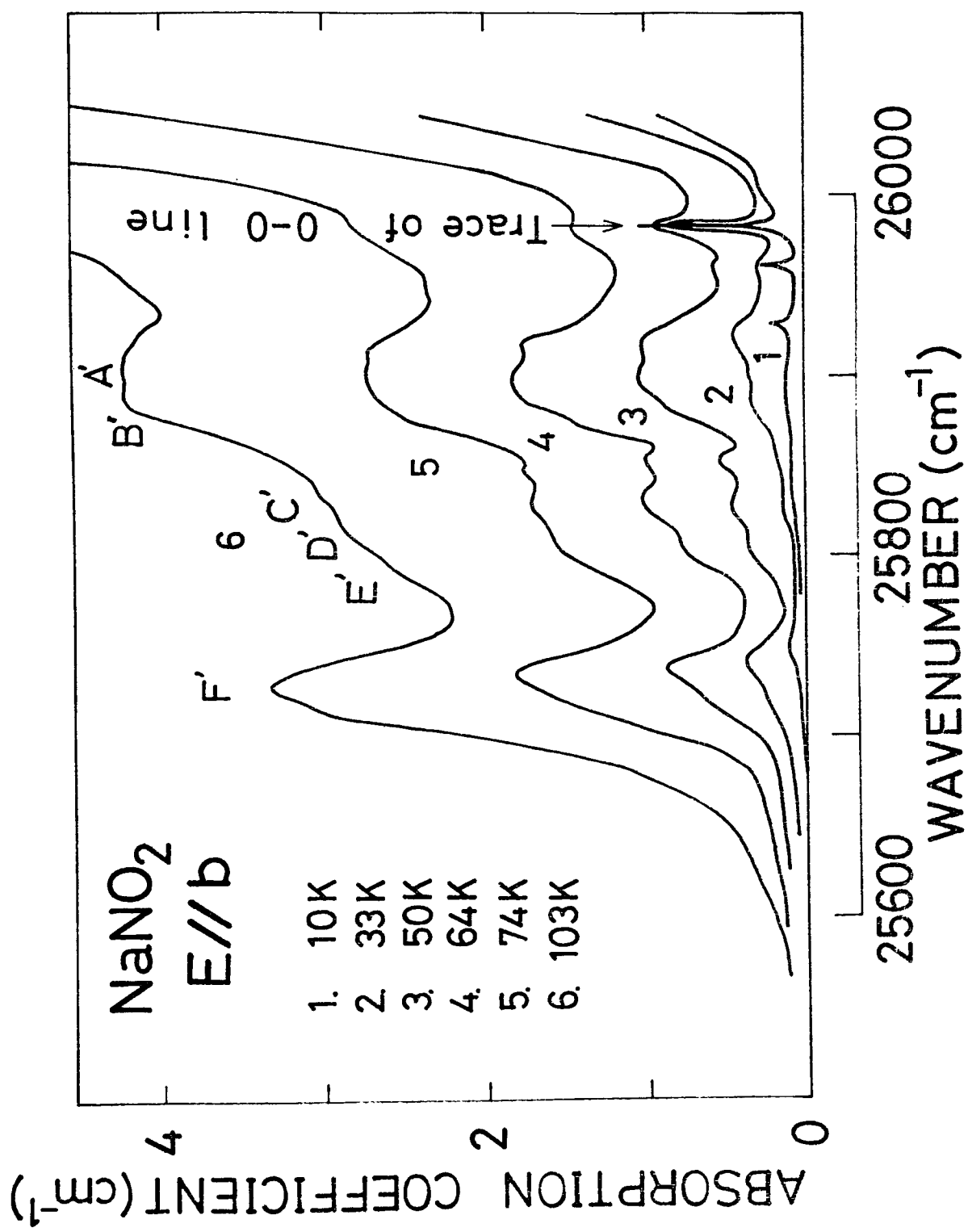


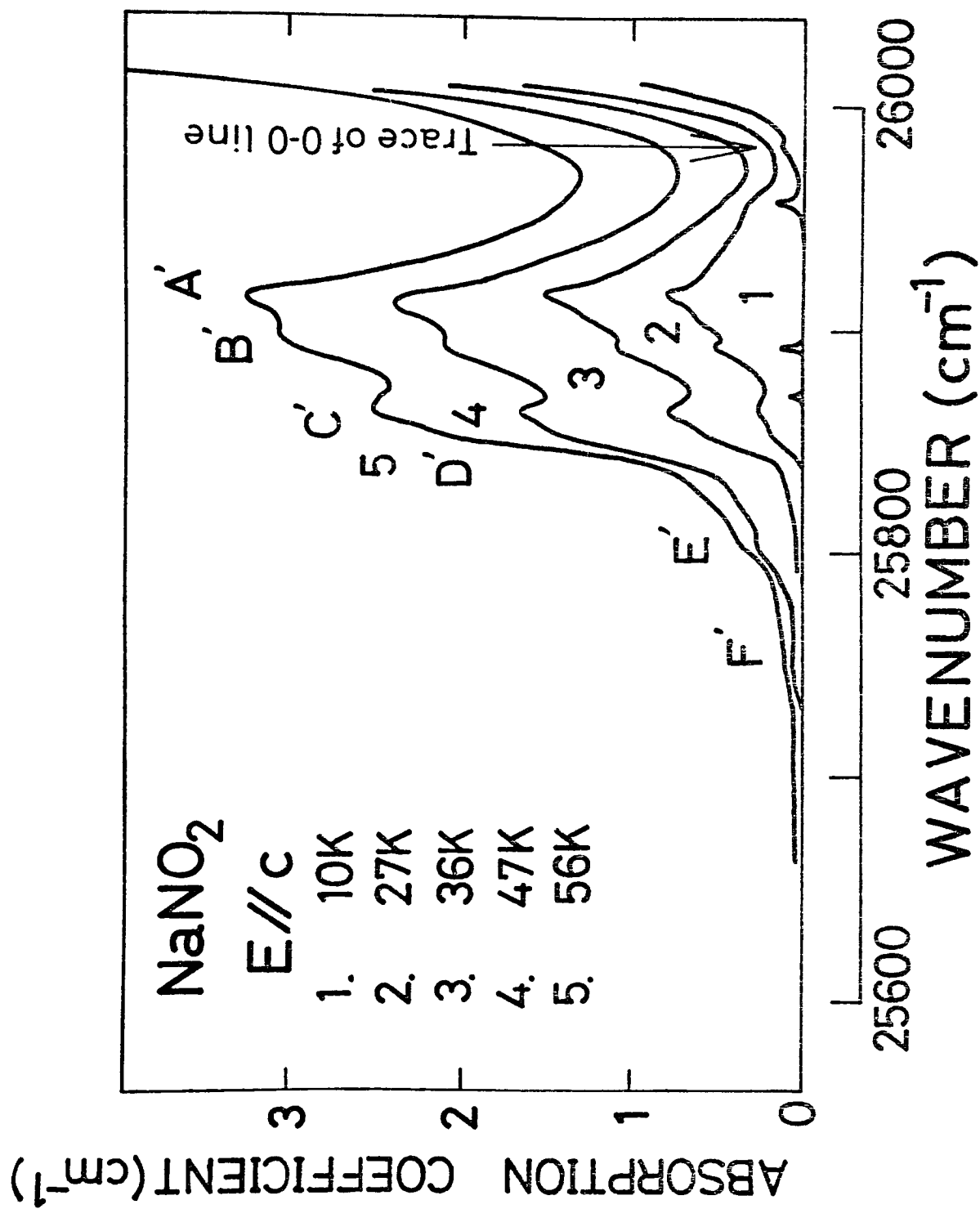


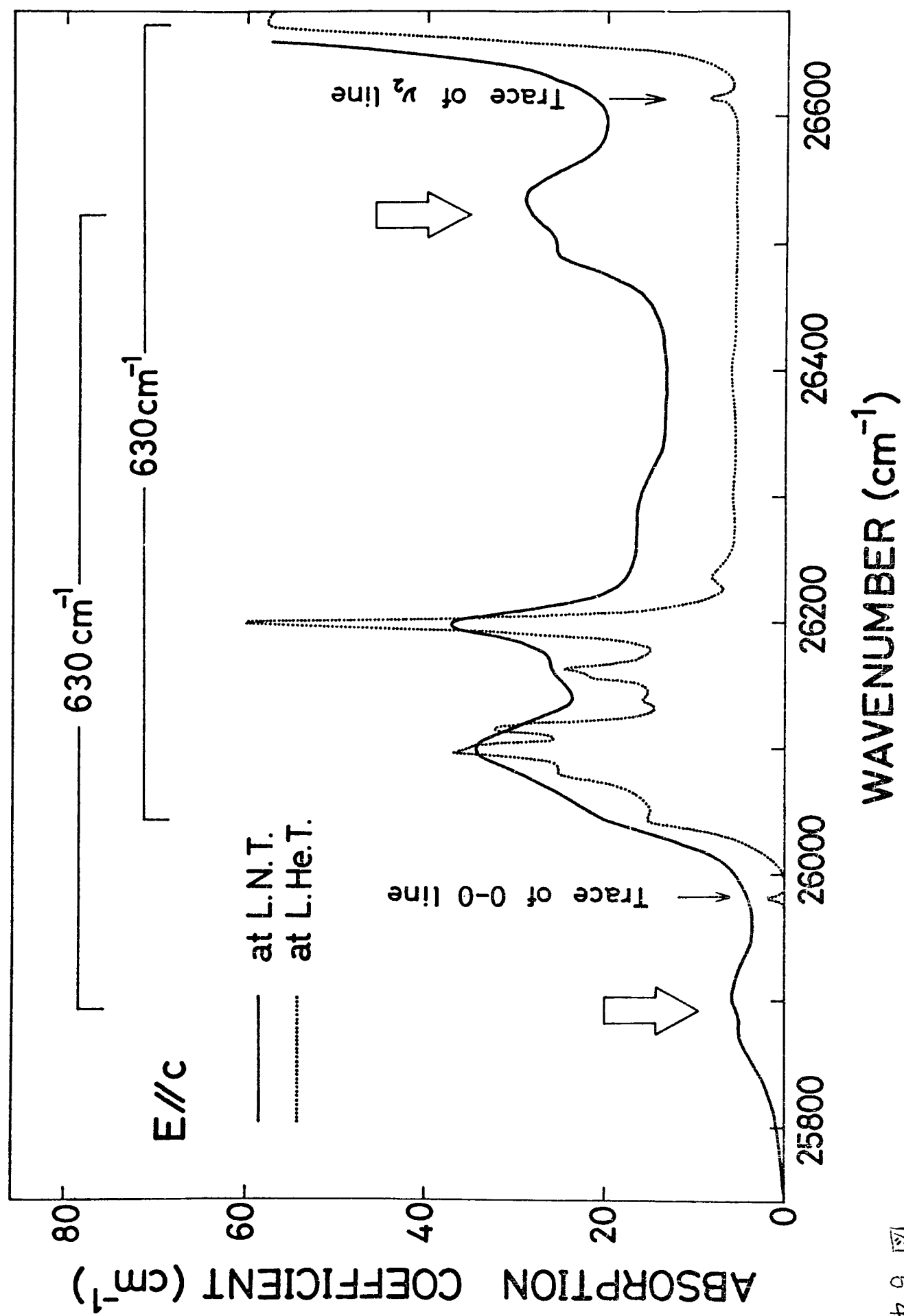


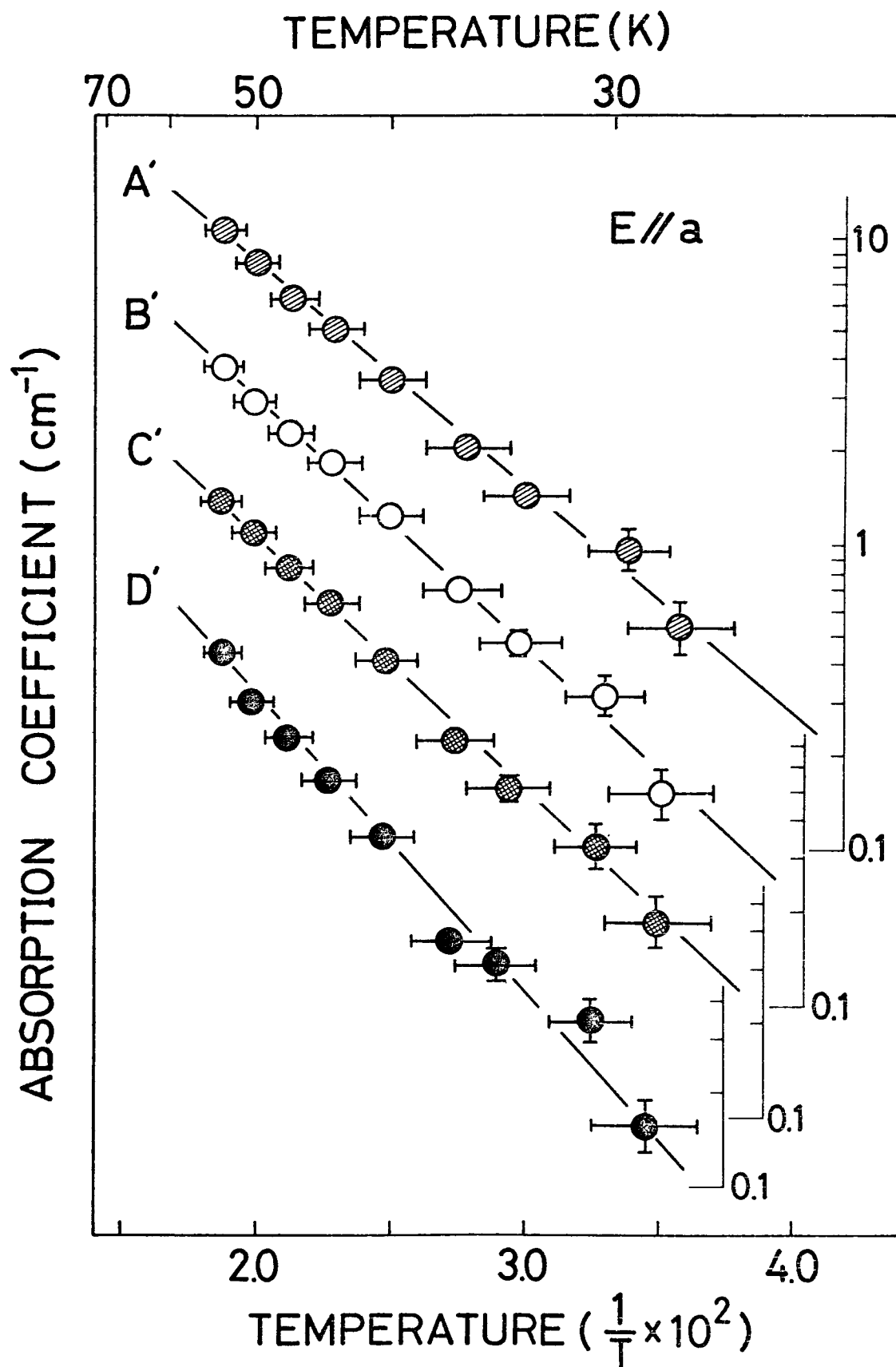


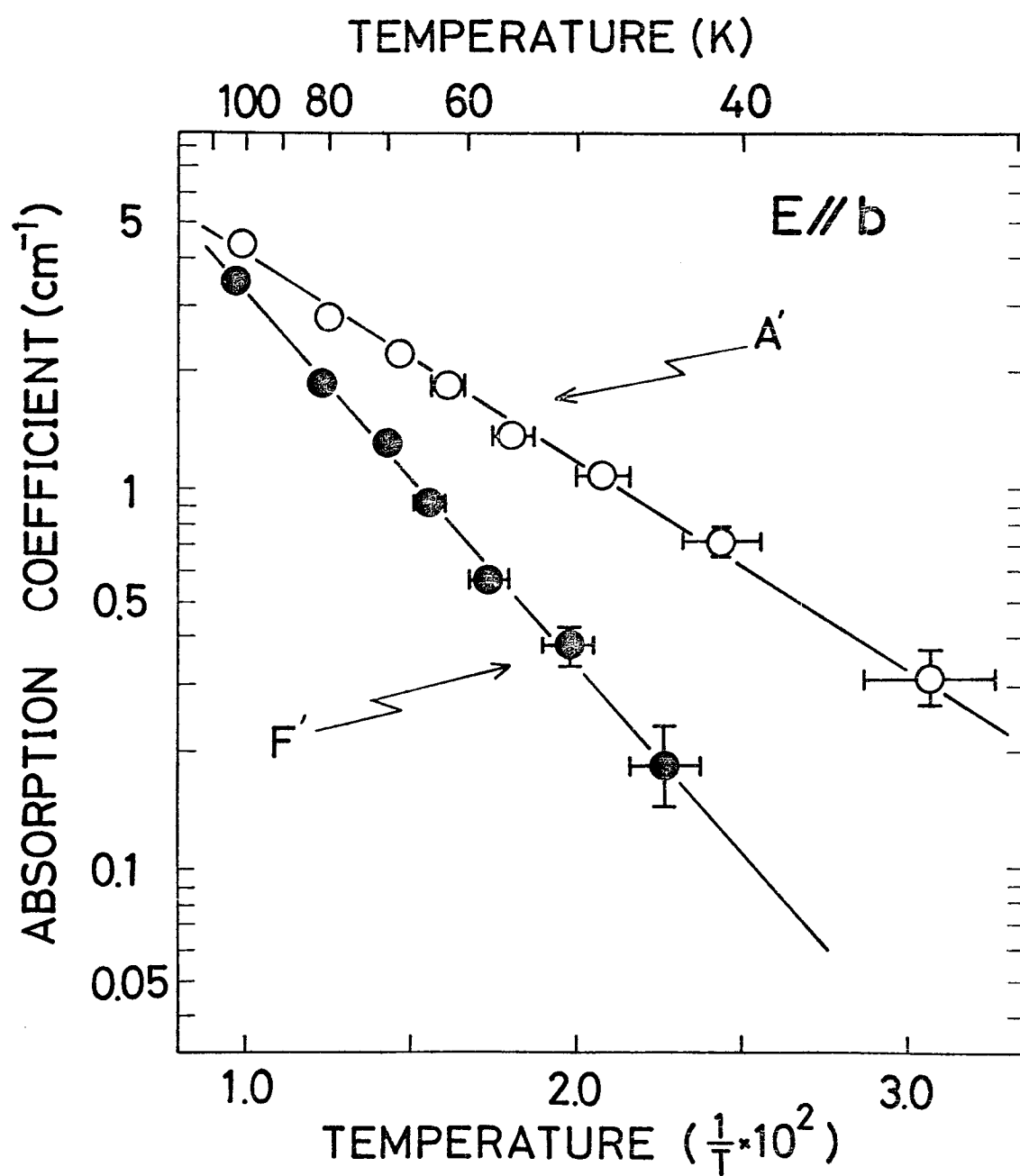


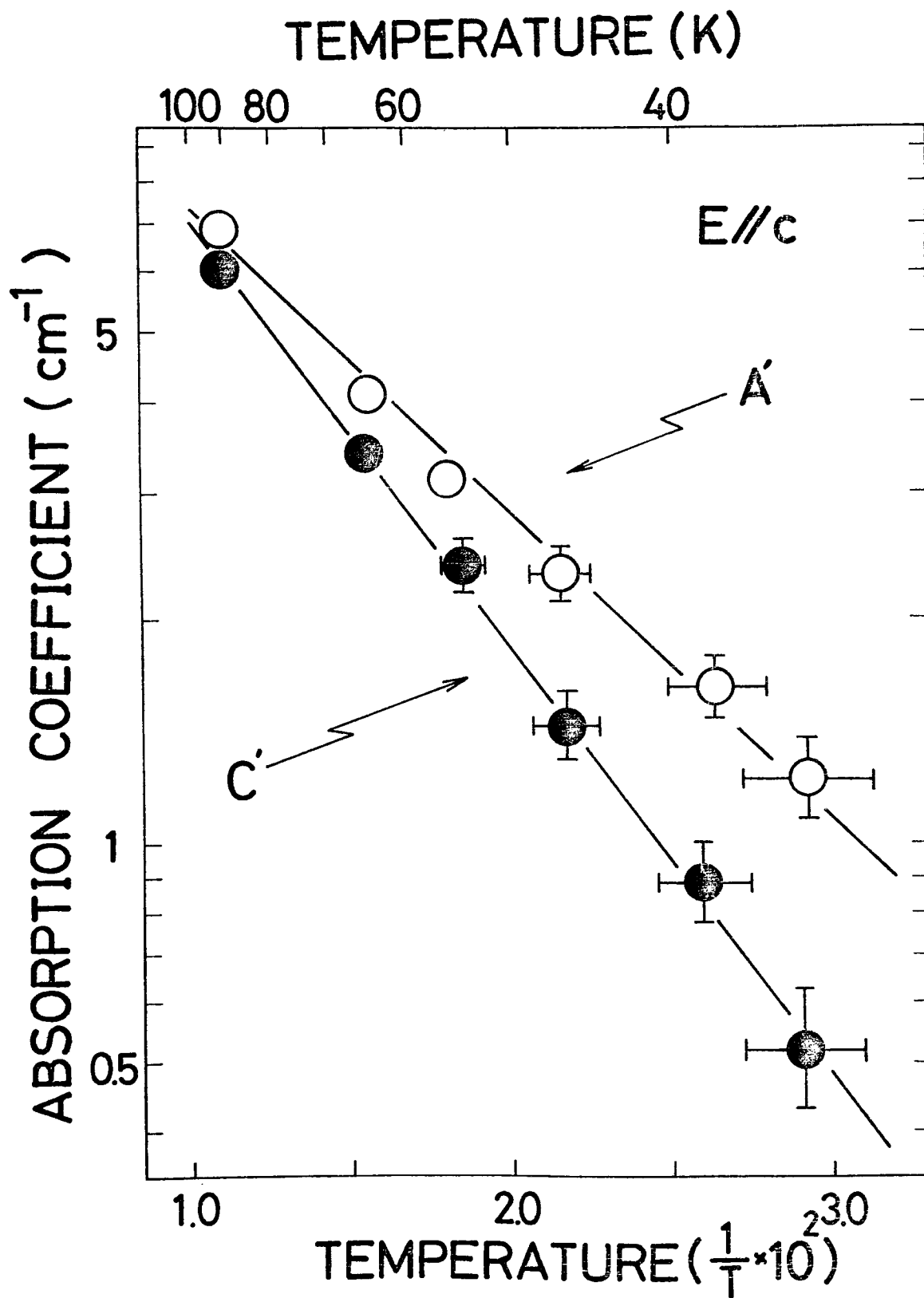


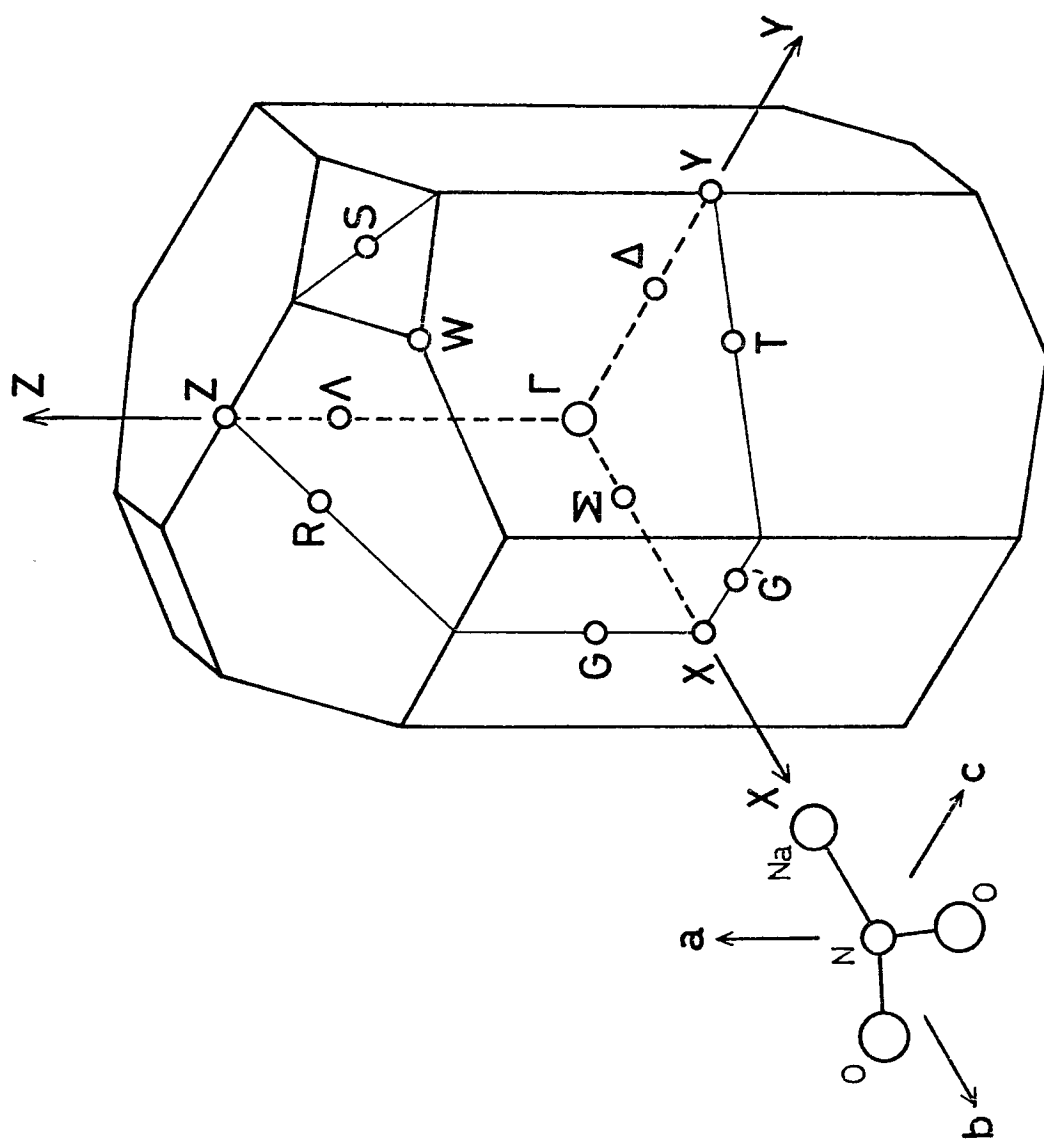










The Brillouin zone of NaNO_2

